

187  
**FORTSCHRITTE  
DER  
PHYSIK**

**HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAGE DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT**

**IN DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK**

**VON FRIEDRICH MÖGLICH · RUDOLF RITSCHL · ROBERT ROMPE**

**2. BAND 1954**

**AKADEMIE · VERLAG · BERLIN**

**Unveränderter Nachdruck**

**veranstaltet vom**

**ZENTRAL-ANTIQUARIAT  
DER DEUTSCHEN DEMOKRATISCHEN REPUBLIK  
LEIPZIG**

## Inhalt des II. Bandes

### Heft 1

R. HOSEMAN, F. MOTZKUS und G. SCHOKNECHT: Verwendung von Faltungsoptionen zur eindeutigen Röntgenstrukturanalyse . . . . .	1
N. B. NEUMANN und W. B. MILLER: Die Verwendung radioaktiver Isotope in der analytischen Chemie . . . . .	42

Zuschriften an die Herausgeber:

S. W. WONSSOWSKI: Zu den Bemerkungen von W. BREINIG und G. HÖHLER zu der Arbeit: „Fragen der gegenwärtigen Quantentheorie elektronischer Leiter“ . . . . .	67
--	----

### Heft 2/3

P. HAASEN und G. LEIBFRIED: Die plastische Verformung von Metallkristallen und ihre physikalischen Grundlagen . . . . .	73
---	----

### Heft 4

J. RAYSKI: Über Nichtlokale Feldtheorien . . . . .	165
R. P. OSEROW: Untersuchungen der magnetischen Struktur der Antiferromagnetika mittels Neutronen . . . . .	185

### Heft 5

F. CAP: Spinorrechnung und ihre Anwendung in der Theorie der Elementarteilchen . . . . .	207
L. W. KURNOSSOWA: Streuung von Photonen verschiedener Energie an Elektronen . . . . .	232

### Heft 6

H. SCHOPPER: Die optischen Eigenschaften und der Aufbau dünner Metallschichten . . . . .	275
W. S. POSTNIKOW: Relaxationserscheinungen in deformierten Metallen und Legierungen . . . . .	309



**Verwendung von Faltungsoperationen  
zur eindeutigen Röntgenstrukturanalyse**

Von R. HOSEMANN, F. MOTZKUS und G. SCHOKNECHT

Mit 19 Textabbildungen und 3 Tabellen

**Inhaltsübersicht**

	Seite
I. Einleitende Betrachtung über die durch das Thema gestellte dreifache Aufgabe . . . . .	1
II. Historische Bemerkungen zum Faltungsprodukt und Faltungsquadrat . .	2
III. Beispiele zweidimensionaler Faltungsprodukte und Faltungsquadrate, hergestellt mit einer optischen Faltungsmaschine . . . . .	8
IV. Das Phasenproblem der Röntgenstrukturforschung . . . . .	14
V. Die Elektronendichteverteilung als Faltungswurzel für begrenzte Kristalle, Parakristalle, Flüssigkeiten oder amorphe Strukturen mit Symmetrie- oder Antisymmetriezentrum. . . . .	16
VI. Separation der $Q_0$ -Funktion aus der $Q$ -Funktion bei Kristallstrukturen . .	19
VII. Zusammenhang zwischen der $Q$ -Funktion von Kristallen und der PATTERN-Funktion. . . . .	23
VIII. Berechnung der $Q_0$ -Funktion von Kristallen mittels der Reflexverschiebung	28
IX. Ersatz der Fouriersynthese durch Faltungsintegrale. Elimination des Abbrucheffektes . . . . .	34
X. Schlußbetrachtung über vier Hauptgebiete der Strukturforschung, auf denen durch die systematische Anwendung von Faltungsoperationen ein Fortschritt zu erwarten ist . . . . .	39

**I. Einleitung**

Das Bestreben der Strukturforschung ist und muß es sein, Methoden ausfindig zu machen, die zu eindeutigen Strukturaussagen führen. Durch die Entdeckung der Beugungseffekte von Röntgenstrahlen an Kristallen durch FRIEDRICH, KNIPPING und VON LAUE (1912) eröffnete sich hierfür grundsätzlich eine Möglichkeit. Die Auswertungen derartiger Röntgendiagramme sind aber bekanntlich oftmals nicht nur mit außerordentlich hohem Rechenaufwand verknüpft (Fouriersynthese), sondern in vielen Fällen auch nur nach „trial and error“ durchführbar (Phasenproblem). Hierzu werden gewöhnlich gewisse Zusatzbedingungen benutzt, die dem Erfahrungsschatz der

Mineralogie, Kristallchemie, Metallographie, physikalischen Chemie oder der Chemie Hochpolymerer entnommen sind, wobei dann derartigen Strukturanalysen oftmals gewisse willkürliche Züge anhaften.

Diesen manchmal recht unbefriedigenden Sachverhalt wird man nur durch Einführen neuartiger Methoden verbessern können. Von außerordentlicher Bedeutung hierfür erscheint die systematische Anwendung von Faltungsoperationen<sup>1)</sup>. Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, die Möglichkeiten, die diese Faltungsoperationen für die Strukturanalyse bieten, in einer ersten Übersicht zu umreißen.

Die hier gestellte Aufgabe ist genau betrachtet eine dreifache:

1. Es ist auseinanderzusetzen, was überhaupt eine Faltungsoperation ist. In Abschnitt III werden darum eine Reihe von zweidimensionalen Faltungsprodukten und Faltungsquadraten zur Veranschaulichung gezeigt werden, die in unserem Institut mit einer optisch arbeitenden Faltungsmaschine hergestellt wurden.

2. Es ist sodann die spezielle Anwendung dieser Faltungsoperationen für Fragen der Strukturanalyse auseinanderzusetzen. Hierzu wird in Abschnitt II auf bereits bekannte Anwendungen, in Abschnitt IV bis IX auf neuartige Anwendungen hingewiesen, die in letzter Zeit in einer Reihe von Arbeiten in der *Acta Crystallographica*, *Zeitschrift für Physik und Nature* in Druck gegeben wurden.

3. Es ist schließlich eine Betrachtung darüber anzustellen, inwieweit die zunächst nur rein grundsätzlich bestehenden Methoden auch für eine praktische Auswertung in Frage kommen und welches hierbei die Anforderungen an die Meßpräzision des Beugungsversuches sind. In Abschnitt VII und VIII werden hierzu einige Gedanken vermittelt.

Die Fülle des sich bietenden Stoffes verbietet es leider, auf alle Fragen, soweit sie bisher geklärt sind, bis ins einzelne einzugehen. Dazu muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Hier bescheiden wir uns dahingehend, nur einen ersten Überblick über die Möglichkeiten zu gewinnen, soweit sie bisher bereits untersucht sind, wobei wir uns hier auf kristalline Strukturen beschränken wollen<sup>2)</sup>. In Abschnitt X werden diese Gedanken dann nochmals zusammengefaßt.

## II. Historische Bemerkungen zum Faltungsprodukt und Faltungsquadrat

Das Faltungsprodukt zweier Funktionen  $g_1(x)$  und  $g_2(x)$  der Variablen  $x$  ist aus der Theorie der Laplace-Transformationen schon lange bekannt [vgl. hierzu z. B. DOETSCH (1937, 1950)]. Es ist definiert durch

$$g_1 * g_2 = g_2 * g_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(y) g_2(x - y) dy, \quad (1)$$

<sup>1)</sup> Hierauf weist auch WASER (1953) hin.

<sup>2)</sup> Parakristalline Strukturen einschließlich Gase und Flüssigkeiten werden an anderer Stelle behandelt.

wobei bei festem  $x$  über alle  $y$  zu integrieren ist. Seinen Namen „Faltungsprodukt“ bekam dieses Integral aus dem folgenden Grunde (s. Abb. 1):

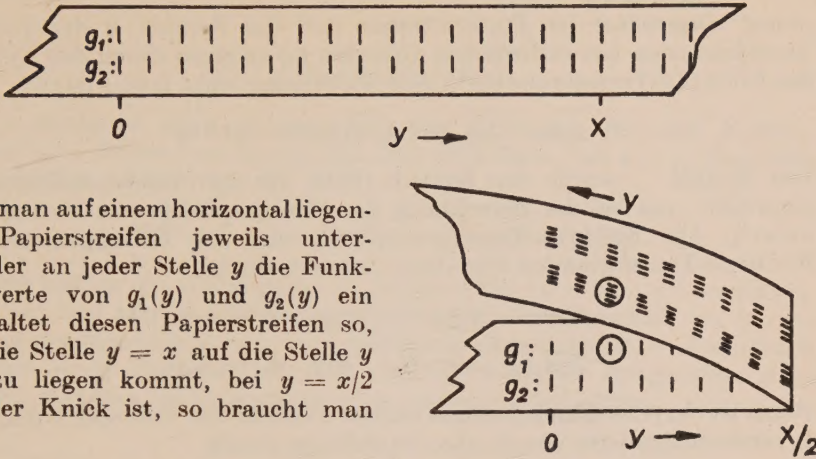


Abb. 1. Zur Veranschaulichung der Berechnung eines eindimensionalen Faltungsproduktes mittels eines bei  $y = x/2$  gefalteten Papierstreifens. Dabei werden die jeweils zur Deckung gelangenden Zahlenwerte von  $g_1$  und  $g_2$  (umrandet ist ein derartiges Paar gezeichnet) miteinander multipliziert und alle Paare summiert [vgl. Gleichung (1)].

nur die Produkte aller Zahlenpaare  $g_1(y)$  und  $g_2(x - y)$ , die durch diese Faltung gerade miteinander zur Deckung gekommen sind, und ihre Summe zu bilden, um schließlich zum Werte (1) zu gelangen.

Die hohe mathematische Bedeutung des Faltungsproduktes ist im folgenden begründet: Ist

$$G_1(p) = \mathfrak{L}(g_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(x) e^{+px} dx \quad (2)$$

die LAPLACE-Transformierte (Symbol  $\mathfrak{L}$ ) von  $g_1$  und  $G_2$  diejenige von  $g_2$ , so gilt unter gewissen, physikalisch stets realisierten Bedingungen<sup>1)</sup> das sogenannte „Faltungstheorem“ der LAPLACE-Transformation

$$\mathfrak{L}(g_1 * g_2) = G_1 G_2; \quad \mathfrak{L}(g_1 g_2) = G_1 * G_2. \quad (3)$$

Die LAPLACE-Transformierte eines Faltungsproduktes (Produktes) zweier Funktionen  $g_1, g_2$  ist also nichts anderes als das Produkt (Faltungsprodukt) der LAPLACE-Transformierten von  $g_1$  und  $g_2$ .

Die außerordentliche Bedeutung des Faltungsproduktes zur analytischen Beschreibung physikalischer Gegebenheiten ist dagegen lange verborgen geblieben. Sie kommt vor allem voll erst dann zum Ausdruck, wenn man auch vom eindimensionalen in den dreidimensionalen physikalischen Raum mit den Ortsvektoren  $x, y$  und dem Volumenelement  $dv_x, dv_y$  übergeht und die

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu HOSEMAN-BAGCHI (1953a, 1954a): „Begründung einer Algebra physikalisch beobachtbarer Funktionen mittels Faltungsoperationen I und II.“

LAPLACE-Transformierte (2) auch und in erster Linie allein für reelle Argumente  $b = -\frac{1}{2\pi i} p$  errechnet. Dabei ist  $b$  dann weiter nichts als der „reziproke“ Ortsvektor im FOURIERRaum und das Symbol  $\mathcal{L}$  der LAPLACE-Transformation aus historischen Gründen zu ersetzen durch das Symbol  $\mathcal{F}$  der FOURIER-Transformation<sup>1)</sup>. Das Faltungsprodukt lautet dann:

$$\widehat{g_1 g_2} = \widehat{g_2 g_1} = \int g_1(y) g_2(x - y) dv_y. \quad (4)$$

Das Symbol  $\widehat{\phantom{x}}$  wurde von EWALD (1940) für den dreidimensionalen Fall eingeführt und bei der Berechnung der Streuamplitude von Kristallen benutzt<sup>2)</sup>. Die FOURIER-Transformierte  $G_1$  und das Faltungstheorem der FOURIER-Transformation sind dann definiert durch:

$$G_1(b) = \mathcal{F}(g_1) = \int g_1(x) e^{-2\pi i(bx)} dv_x, \quad (5)$$

$$\mathcal{F}(\widehat{g_1 g_2}) = G_1 \cdot G_2; \quad \mathcal{F}(g_1 \cdot g_2) = \widehat{G_1 G_2}. \quad (6)$$

Dabei ist  $(bx)$  das dimensionslose skalare Produkt der Vektoren  $b$  und  $x$ . Die Inverstransformierte von  $G_1$  aber ist definiert durch

$$\mathcal{F}^{-1}(G_1) = \int G_1(b) e^{2\pi i(bx)} dv_b. \quad (7)$$

Dabei ist  $dv_b$  ein Volumenelement im Fourierraum (Dimension  $\text{cm}^{-3}$ ).

In der schon oben erwähnten Arbeit von EWALD wird die Elektronendichteverteilung  $\varrho_\infty(x)$  des unbegrenzt großen Kristalles durch das Faltungsprodukt aus der Elektronendichteverteilung  $\varrho_0(x)$  einer bei  $x = 0$  liegenden Gitterzelle und einer Gitterpunktfunktion (lattice-peak-function)  $z^1(x)$  dargestellt:

$$\varrho_\infty(x) = \widehat{\varrho_0 z^1}. \quad (8)$$

Dabei ist

$$z^1(x) = \sum_p P(x - x_p) \quad (9)$$

mit

$$x_p = p_1 a_1 + p_2 a_2 + p_3 a_3 \quad (10)$$

und

$$\widehat{h(x) P(x - x_a)} = h(x - x_a) \quad (11)$$

mit

$$\int P(x - x_a) dv_x = 1, \quad (12)$$

wobei  $h(x)$  irgendeine Hilfsfunktion ist.

$a_1, a_2, a_3$  sind die drei Kantenvektoren einer Gitterzelle des Kristalles,  $p_1, p_2, p_3$  ganze positive oder negative Zahlen einschließlich 0. Die  $p$ -Summe ist

<sup>1)</sup> In der englischen Literatur spricht man in derartigen Fällen oftmals von der „LAPLACE-FOURIER-Transformation“ und setzt in (2)  $p = -2\pi i b$  ein.

<sup>2)</sup> Ob es zweckmäßiger wäre, auch für den dreidimensionalen Fall für die Faltung das Symbol  $*$  beizubehalten, mag dahingestellt sein. Historisch notwendig ist dies sicher nicht, denn die durch Abb. 1 dargestellte Veranschaulichung einer eindimensionalen Faltung versagt für den mehrdimensionalen Fall, wo statt dessen eine Operation nach Abb. 2 zu Hilfe zu nehmen ist, für die das Wort „Faltung“ so ziemlich seinen Sinn verliert. Besser sagt man dann „convolution“ oder „Entfaltung“.

über alle Gitterpunkte  $(p_1, p_2, p_3)$  der dreifach unendlichen Mannigfaltigkeit zu erstrecken.  $P(x - x_a)$  ist eine „peak-function“ mit zu 1 normiertem Volumenintegral, die von EWALD (1940) etwa definiert wurde durch

$$P(x - x_a) = \frac{1}{(\pi c^2)^{3/2}} e^{-\left(\frac{x - x_a}{c}\right)^2}, \quad (13)$$

wobei  $c$  genügend klein ist gegenüber den Beträgen aller drei Kantenvektoren  $a_k$ <sup>1)</sup>. Faltet man nun  $\varrho_0$  mit einer derartigen, bei  $x = x_p$  liegenden Punktfunktion, so folgt aus (4)

$$\widehat{\varrho_0(x)} P(x - x_p) = \int P(y - x_p) \varrho_0(x - y) dv_y.$$

Der erste Faktor des Integranden ist praktisch für  $|y - x_p| \geq c$  verschwindend klein und zeigt nur in der unmittelbaren  $c$ -Nachbarschaft um  $y = x_p$  von Null verschiedene Werte. Ist  $c$  genügend klein gewählt, so ändert sich innerhalb dieser Nachbarschaft der zweite Faktor des Integranden nicht merklich, und man erhält statt des eben gegebenen Integrales

$$\varrho_0(x - x_p) \int P(y - x_p) dv_y.$$

Wegen der Normierung (12) ergibt sich so entsprechend (11) das Resultat:

$$\widehat{\varrho_0(x)} P(x - x_p) = \varrho_0(x - x_p). \quad (14)$$

Die Ortsfunktion  $\varrho_0(x)$ , die sich ursprünglich in der Nachbarschaft von  $x = 0$  erstreckte, wird durch die Faltung mit  $P(x - x_p)$  also nach (14) im physikalischen Raum parallel in sich um den Vektor  $x_p$  verschoben. Sie breitet sich nun also nicht mehr um den Ort  $x = 0$ , sondern um den Ort  $x = x_p$  aus. Man kann auch sagen, sie „entfaltet“ sich nun um den Ort  $x_p$ . Im Faltungsprodukt (8) entfaltet sich in gleicher Weise in jeder Gitterzelle des Kristalles eine derartige  $\varrho_0$ -Verteilung, so daß insgesamt der unbegrenzt große idealperiodische Kristall entsteht.

Von Wichtigkeit ist insbesondere auch das Faltungsprodukt zweier am Orte  $x = x_a$  und  $x = x_c$  liegender Punktfunktionen, das nach (4) und (14) weiter nichts ist als eine Punktfunktion am Orte  $x = x_a + x_c$ :

$$\widehat{P(x - x_a)} P(x - x_c) = P(x - x_a - x_c). \quad (15)$$

Daß die hierbei entstehende neue Punktfunktion im allgemeinen etwas verschmierter ist als die beiden Ausgangspunktfunktionen, spielt deshalb keine Rolle, weil diese schon so schmal gewählt waren, daß die geringfügige Verschmierung immer noch eine Ortsfunktion liefert, die „punktförmig“ genug ist (vgl. hierzu HOSEMAN-BAGCHI — 1953a).

Vom Jahre 1942 ab benutzt MEYER-EPPLER (1942, 1946, 1948) Faltungsprodukte zur Berechnung von Kollimationsfehlern in abbildenden Systemen.

<sup>1)</sup> Setzt man insbesondere  $c = 0$ , so entspricht (13) der DIRACschen  $\delta$ -Funktion. Es ist aber bemerkenswert, daß  $P(x)$  im Gegensatz zu  $\delta(x)$  durchaus von Null verschiedene Werte außerhalb  $x = 0$  aufweisen darf. Näheres hierzu vgl. HOSEMAN-BAGCHI (1953a, 1954a).

Neuerdings und wohl unabhängig davon verwenden DUMOND (1947), KRATKY (1951) u. a. Faltungsprodukte zur Berechnung der Zeichenschärfe in Röntgenstreuanordnungen<sup>1)</sup>. Auch bei der Intensitätsverteilung eines an einem Doppelkristall reflektierten Röntgenbündels treten Faltungsprodukte auf [vgl. hierzu M. v. LAUE (1931)].

Überhaupt werden in der Röntgenstrukturforschung schon seit langem mehr oder weniger unbewußt derartige Faltungsprodukte verwandt. Beispielsweise ist die PATTERSON-Funktion eines Kristalles

$$\text{Patt}(x) = \int_{\text{Gitterzelle}} \varrho_{\infty}(y) \varrho_{\infty}(x+y) dv_y \quad (16)$$

bis auf einen Proportionalitätsfaktor weiter nichts als das Faltungsprodukt von  $\varrho_{\infty}(x)$  mit  $\varrho_{\infty}(-x)$ , wie dieses im einzelnen noch in Abschnitt VII gezeigt werden soll. Das Faltungsprodukt einer Funktion  $g(x)$  mit ihrem zu  $x=0$  inversen Bilde  $g(-x)$  wird im folgenden das „Faltungsquadrat“

Symbol  $\left(\frac{2}{g}\right)$  genannt (vgl. hierzu HOSEMANN-BAGCHI — 1952b):

$$\frac{2}{g} = \widehat{g(x)g(-x)} = \int g(y)g(y-x) dv_y. \quad (17)$$

Substituiert man hier dann  $y-x=u$ , so erkennt man sofort die folgende Relation:

$$\frac{2}{g}(x) = \frac{2}{g}(-x). \quad (18)$$

Das Faltungsquadrat jeder beliebigen Ortsfunktion  $g(x)$  ist also stets in bezug auf  $x=0$  zentrosymmetrisch.

STOKES und WILSON (1942) berechneten die Gestalt von Kristallreflexen und trafen auch dort, ohne sich dessen allerdings bewußt zu werden, auf derartige Faltungsquadrate. Ist nämlich mit EWALD (1942)  $s(x)$  die Gestaltfunktion (shape-function) des Kristalles, die innerhalb seines Volumens den Wert 1 hat, außerhalb aber verschwindet, so ist

$$\varrho_s(x) = \varrho_{\infty}(x) s(x); \quad s(x) = \begin{cases} 1 & \text{für alle } x \text{ innerhalb des Volumens} \\ 0 & \text{für alle anderen } x \end{cases} \quad (19)$$

dann die Elektronendichteverteilung des begrenzten Kristalles. Definiert man ferner die Gestaltamplitude  $S$  des Kristalles mit

$$S(b) = \mathfrak{F}(s), \quad (20)$$

den Gestaltfaktor also mit  $SS^*$ , so ist

$$S^*(b) = \mathfrak{F}[s(-x)] \quad (21)$$

und wegen (6)

$$\mathfrak{F}^{-1}(SS^*) = \frac{2}{s}(x) \quad (22)$$

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch HOSEMANN (1951a): „Die Erforschung der Struktur hochmolekularer und kolloider Stoffe mittels Kleinwinkelstreuung.“

das Faltungsquadrat der Gestaltfunktion  $s$ . Ist mit STOKES und WILSON in Abb. 2a das Volumen des betrachteten Kristalles als stark ausgezogene Umrandungslinie dargestellt, außerhalb derer also  $s(y)$  verschwindet, so ist  $s(y - x)$  eine dagegen um den Vektor  $x$  verschobene punktierte Linie, die der Geist („ghost“) des Kristalles genannt wird, also

$$\frac{2}{s}(x) = \int s(y) s(y - x) dv_y \quad (23)$$

weiter nichts als das dem Kristall und seinem Geiste gemeinsame Volumen, das in Abb. 2a schraffiert gezeichnet ist. In

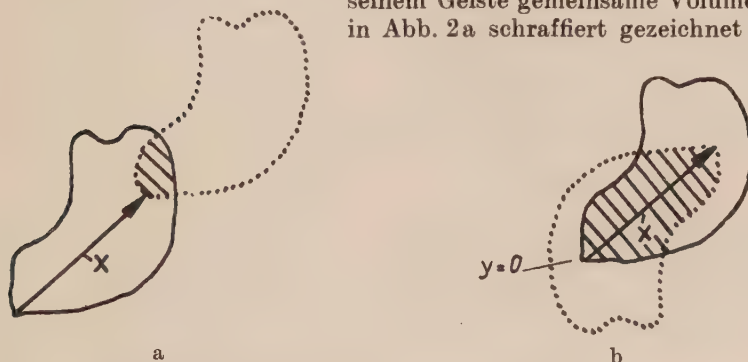


Abb. 2. Zur Veranschaulichung mehrdimensionaler Faltungsoperationen nach STOKES und WILSON (1942)

— Begrenzung des Originals.

..... Begrenzung des „Geistes“.

a) Faltungsquadrat der Gestaltfunktion eines Kristalles [vgl. Gleichung (23)]

b) Faltungsprodukt derselben Gestaltfunktion mit sich selbst. Näheres s. Text.

Abb. 2b dagegen ist der Geist  $s(y - x)$  durch die inverse Funktion  $s(x - y)$  ersetzt. Die schraffierte Fläche stellt jetzt das Faltungsprodukt der Funktion  $s(x)$  in Abhängigkeit von dem Verschiebungsvektor  $x$  mit sich selber dar.

Daß sich Faltungsoperationen dazu eignen, parakristalline Strukturen und ihre Streuintensität in vielen Fällen einfach und übersichtlich zu berechnen, wurde an anderer Stelle gezeigt [HOSEMAN (1950a, b, c, 1951a, b)]. Überhaupt ist die Bedeutung dieser Faltungsoperationen weit über den Rahmen der Strukturforschung hinaus so umfassend, daß es die Zeit verbietet, hierauf näher einzugehen. Hingewiesen werden soll lediglich auf die folgende Bemerkung von SCHWARTZ (1948):

„Le produit de composition a une importance de plus en plus grande dans un nombre croissant de domaines de l'analyse (calcul des probabilités, équations intégrales, théorie des groupes etc.).“

Speziell in der Strukturforschung findet eine derartige Wahrscheinlichkeitsrechnung Anwendung in der oben erwähnten parakristallinen Gittertheorie, während die Integralgleichungen zur Auflösung der sogenannten  $Q$ -Funktion (s. Abschnitt V.) und die Gruppentheorie zur Entschlüsselung homometrischer Strukturen beitragen.

### III. Beispiele zweidimensionaler Faltungsprodukte und Faltungsquadrate

Ehe wir uns dem eigentlichen Thema zuwenden, sollen nun zunächst einige zweidimensionale Beispiele spezieller Faltungsprodukte und Faltungsquadrate veranschaulichen, welches ihre Bedeutung für die Struktur-forschung ist. Abb. 3 zeigt schematisch eine einfache Anordnung zur Herstellung derartiger Faltungen [vergl. hierzu auch BRAGG (1944)]. Eine Mattscheibe wird von hinten möglichst gleichmäßig beleuchtet, während vor ihr in einem lichtdichten Kasten zwei Rahmen zum Einschieben der zu faltenden Strukturen angebracht sind. Am vorderen Ende des Kastens sitzt eine ausreichend große Linse großer Brennweite, in deren bildseitiger Brennebene

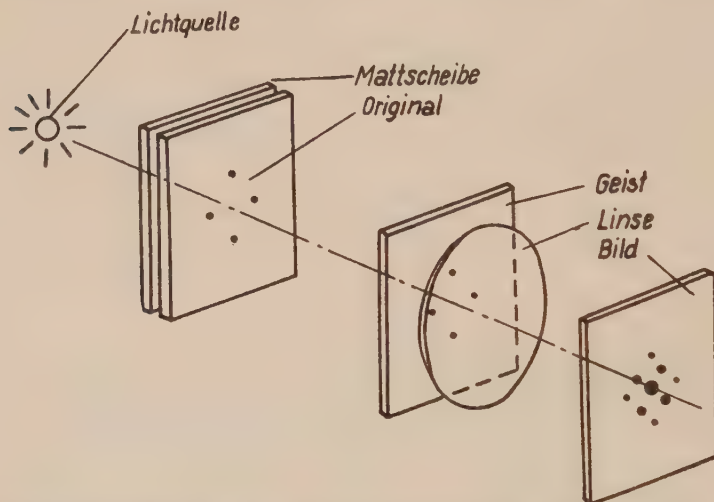


Abb. 3. Schematische Darstellung einer zweidimensionalen optischen Faltungsapparatur. Nähere Erläuterungen s. im Text.

ein Auffangschirm das Faltungsergebnis, gegeben durch die dort herrschende Intensitätsverteilung, einsammelt. Entweder beobachtet man hier visuell oder man legt eine photographische Platte ein oder man registriert direkt Punkt für Punkt mit einer lichtempfindlichen Zelle.

Schiebt man beispielsweise in diese beiden Rahmen die in Abb. 3 eingezeichneten „Vierpunktstrukturen“ ein, so gelangt das Parallelstrahlenbündel, das parallel zur optischen Achse der Anordnung durch die Diaphragmen geht, jeweils durch die entsprechenden Stanzlöcher in beiden Strukturbildern, einmal also durch die beiden oberen, zugleich durch die beiden unteren und zugleich durch die beiden rechten bzw. die beiden linken, trifft also mit vierfacher Gesamtintensität auf dem Punkt des Auffangschirmes zusammen, durch den auch die optische Achse läuft. Vorausgesetzt ist hierbei, daß beide Strukturen genau gleich gebaut sind und genau gleich in den Apparat eingeschoben sind. Ein horizontal gegen die Achse geneigtes Bündel dagegen gelangt dann und nur dann zur Linse, wenn es in einem Diaphragma durch

das linke, im anderen durch das rechte Loch eilt (oder umgekehrt). Es entstehen also auf dem Auffangschirm genau rechts und links und oben und unten vom eben genannten Zentralfleck jeweils mit der Gesamtintensität 1 vier weitere Lichtpunkte. Ein diagonal geneigtes Strahlenbündel gelangt schließlich noch beim ersten Diaphragma z. B. durch das linke, beim zweiten durch das obere Loch und ein Parallelstrahlenbündel dazu in gleicher Weise beim ersten Diaphragma durch das untere, beim zweiten durch das rechte Loch, wird also nach Passieren der Linse mit der Gesamtintensität 2 auf dem Schirm genau zwischen zwei Lichtflecken der Intensität 1 gesammelt. Insgesamt liegen auf dem Auffangschirm also neun Lichtpunkte in Form eines auf einer Spitze stehenden Quadrates, wobei die Eckpunkte die Gesamtintensität 1, die Seitenmitten die Gesamtintensität 2 und die Quadratmitte die Gesamtintensität 4 aufweisen.

Mit Hilfe von (17) und (15) errechnet sich dieses Faltungsquadrat in gleicher Weise zu

$$\begin{aligned}
 & \frac{2}{[P(\underline{a}, 0) + P(0, \underline{a}) + P(\underline{a}, 0) + P(0, \underline{a})]} = \\
 & = 4P(0, 0) + 2P(\underline{a}, \underline{a}) + 2P(\underline{a}, \underline{a}) + 2P(\underline{a}, \underline{a}) + 2P(\underline{a}, \underline{a}) + \\
 & + P(2\underline{a}, 0) + P(0, 2\underline{a}) + P(2\underline{a}, 0) + P(0, 2\underline{a}), \quad (24)
 \end{aligned}$$

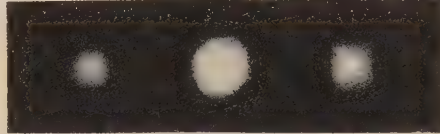
wobei  $P(\underline{a}, \underline{a})$  z. B. eine Punktfunktion am Orte  $x$  mit den Koordinaten  $-\underline{a}, \underline{a}$  ist.

Schiebt man dagegen in die beiden Rahmen der Abb. 3 ein Diaphragma nach Abb. 4a, in das ein Kreis mit dem Radius  $R$  und ein Quadrat mit der Kantenlänge  $c$  eingeschnitten ist, wobei der Mittelpunkt des Kreises am Orte  $(\underline{a}, 0)$  und der Mittelpunkt des Quadrates am Orte  $(\underline{a}, 0)$  liegen möge, so erhält man das in Abb. 4c dargestellte Faltungsquadrat nach (17) zu:

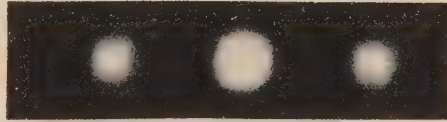
$$\begin{aligned}
 & \frac{2}{[\text{Kreis}(\underline{a}) + \text{Quadrat}(\underline{a})]} = \overbrace{\text{Kreis} \text{ Quadrat}}^{2\underline{a}} + \frac{2}{\text{Kreis}(0)} + \\
 & + \frac{2}{\text{Quadrat}(0)} + \overbrace{\text{Kreis} \text{ Quadrat}}^{2\underline{a}}. \quad (25)
 \end{aligned}$$



4 a



4 b



4 c

Abb. 4. a) Struktur aus Kreis und Quadrat.  
b) Das Faltungsprodukt von 4a. [vgl. Gleichung (26)].  
c) Das Faltungsquadrat von 4a. [vgl. Gleichung (25)].

Dreht man das eine der beiden Diaphragmen parallel der optischen Achse um  $180^\circ$ , so entsteht auf dem Schirm das folgende Faltungsprodukt (Abb. 4b):

$$\begin{aligned} & [\text{Kreis}(\underline{a}) + \overline{\text{Quadrat}(\underline{a})}] [\text{Kreis}(\underline{a}) + \text{Quadrat}(\underline{a})] = \\ & \quad \overline{2} \quad \quad \quad \overline{2} \\ & = \overline{\text{Kreis}(2\underline{a})} + 2 \overline{(\text{Kreis} \text{ Quadrat})} (0) + \overline{\text{Quadrat}(2\underline{a})}. \end{aligned} \quad (26)$$

Während Abb. 4c also entsprechend (18) zentrosymmetrisch ist, ist dieses Abb. 4b keinesfalls. Man erkennt hier vielmehr rechts das Faltungsquadrat des Quadrates mit der Seitenlänge  $c$ . Dieses läßt sich nach der Konstruktion der Abb. 2 leicht ausrechnen, falls seine Kanten  $c$  parallel zum orthogonalen Achsenkreuz  $x_1, x_2$  liegen:

$$\overline{\text{Quadrat}(0)} = \begin{cases} \overline{2} & \\ (c - |x_1|)(c - |x_2|) & \text{für } |x_1| \leq c; |x_2| \leq c \\ 0 & \text{für alle anderen } x. \end{cases} \quad (27)$$

Es entsteht also ein von Null verschiedener Wert nur innerhalb eines zu  $x = 0$  konzentrisch liegenden Quadrates der Kantenlänge  $2c$ . Längs der

Achsen  $x_1 = 0$  oder  $x_2 = 0$  nimmt die Helligkeit dabei linear vom Mittelpunkt bis zu den Mittelpunkten der Quadratseiten ab, während sie in Richtung der Diagonalen vom Mittelpunkt zu den Quadratecken quadratisch absinkt. In Abb. 4b erkennt man deutlich in dem rechts wiedergegebenen Gebilde Helligkeitsgrade durch den Quadratmittelpunkt parallel zu den Seiten des Quadrats, längs derer also die Helligkeit linear abnimmt.

Das Faltungsquadrat eines Kreises vom Radius  $R$  errechnet sich in gleicher Weise elementar zu

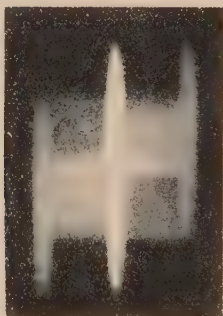
$$\overline{\text{Kreis}(0)} = \begin{cases} \overline{2} & \\ 2 R^2 \left( \arccos \frac{|x|}{2R} - \frac{|x|}{2R} \sqrt{1 - \left( \frac{x}{2R} \right)^2} \right) & \text{für } |x| \leq 2R. \\ 0 & \text{für } |x| \geq 2R. \end{cases} \quad (28)$$

Deutlich sieht man in Abb. 4b in dem links liegenden Gebilde eine Helligkeitsspitze bei  $x = 0$  und einen nach der Peripherie eines Kreises vom Radius  $2R$  konkav abnehmenden Helligkeitsverlauf.

In Abb. 5 ist nochmals ein Beispiel dafür gegeben, daß auch Strukturen ohne Symmetriezentrum stets ein Faltungsquadrat mit Symmetriezentrum haben. In gleicher Weise zeigt Abb. 6 eine Fünfpunktstruktur ohne Symmetriezentrum, deren Faltungsquadrat wieder ein Symmetriezentrum hat. Dieses



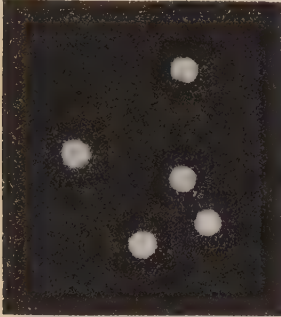
5 a



5 b

Abb. 5. a) Schematisierter Stuhl als Modellstruktur. b) Faltungsquadrat von Abb. 5a, das bei  $x = 0$  entsprechend Gleichung (18) ein Symmetriezentrum hat, obwohl in Abb. 5a ein solches fehlt.

„Kreuz des Südens“ wurde von WRINCH (1939) bekanntlich dazu benutzt, um zu zeigen, daß man in speziellen Fällen aus dem Faltungsquadrat auch eine Struktur ohne Symmetriezentrum errechnen kann. In Abschnitt V wird allerdings gezeigt, daß eine derartige Analyse nicht mehr gelingt, wenn sich die einzelnen Flächen des Faltungsquadrates in komplizierterer Weise überlappen



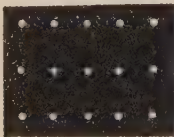
6 a



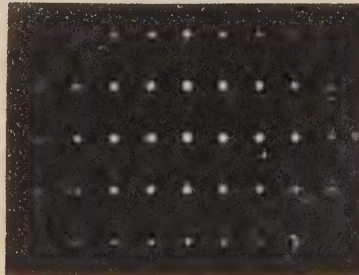
6 b

Abb. 6. a) Eine Fünfpunktstruktur ohne Symmetriezentrum („Kreuz des Südens“) nach WRINCH (1939).  
b) Faltungsquadrat von Abb. 6a. Es zeichnet sich im besonderen dadurch aus, daß sich die einzelnen Flecken außerhalb  $x = 0$  weder überlappen noch miteinander koinzidieren. („Individuelle PATTERSON-Inseln.“)

und überdecken. Hypothesenfrei ist eine solche Analyse dann meist nicht mehr durchführbar.



7 a



7 b

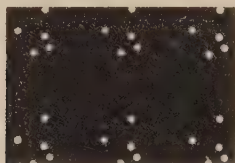
Abb. 7 Begrenzte Gitterpunktfunktion und ihr Faltungsquadrat [vgl. Gleichung (29) und die in (30) gegebene Gewichtsverteilung der einzelnen Gitterpunkte].

Abb. 7 zeigt eine aus  $3 \times 5$  Gitterpunkten zusammengesetzte begrenzte Gitterfunktion  $z^1 s$  [(vgl. (9) und (19)]. Für ihr Faltungsquadrat (Abb. 7b) erhält man den folgenden analytischen Ausdruck:

$$\overline{(z^1 s)} = z^1 \frac{\overline{(s)}}{v_r} \quad (29)$$

Dabei ist  $v_r$  das Volumen einer Gitterzelle und, wie man leicht nachrechnet,  $\frac{2}{s/v_r}$

weiter nichts als das Gewicht jedes einzelnen Fleckes in Abb. 7 b. Diese Gewichte kann man auch ähnlich wie in dem in Abb. 3 wiedergegebenen Beispiel oder mit Hilfe der Konstruktion nach Abb. 2 direkt berechnen und erhält im Übereinstimmung mit (29) und Abb. 7 b die folgenden Gewichtsverteilungen für die Gitterpunkte des Faltungs-



8 a



8 b

Abb. 8. a) Beschreibung des EWALDschen Faltungsproduktes der Gleichung (31) zur Darstellung der Struktur eines begrenzten Kristalles.

b) Faltungsquadrat von Abb. 8a. Die einzelnen, verschieden stark gewichteten  $Q_0$ -Funktionen [vgl. Gleichung (30)] überlappen einander in diesem speziellen Beispiel einer Struktur geringer Packungsdichte nicht.

quadrates (29), das nun aus fünf Reihen mit je neun Gitterpunkten besteht:

$$\begin{array}{cccccccccc}
 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & \\
 2 & 4 & 6 & 8 & 10 & 8 & 6 & 4 & 2 & \\
 3 & 6 & 9 & 12 & 15 & 12 & 9 & 6 & 3 & \\
 2 & 4 & 6 & 8 & 10 & 8 & 6 & 4 & 2 & \\
 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & 
 \end{array} \quad (30)$$

In Abb. 8a ist eine aus  $2 \times 3$  Gitterpunkten bestehende begrenzte Gitterpunktfunktion  $z^1 s$  mit dem Inhalt  $\varrho_0$  einer Gitterzelle gefaltet, der die Fünfpunktstruktur der Abb. 6a hat. Es ist hier also für einen zweidimensionalen Fall die EWALDsche Gleichung (8) und (19) verwirklicht:

$$\varrho_s(x) = \widehat{\varrho_0(z^1 s)}. \quad (31)$$

Das Faltungsquadrat hieraus errechnet sich zu

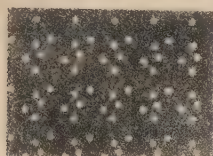
$$\begin{aligned}
 Q(x) &= \widehat{\varrho_s} = \widehat{\varrho_0(z^1 s/v_r)} \\
 \text{mit } Q_0(x) &= \widehat{\varrho_0}.
 \end{aligned} \quad (32)$$

Wir nennen es die  $Q$ -Funktion der gesuchten Elektronendichteverteilung  $\varrho_s$ . Ist  $Q_0$  das Faltungsquadrat der Elektronendichteverteilung innerhalb einer Gitterzelle (im Falle der Abb. 8b also durch Abb. 6b gegeben), so entfaltet

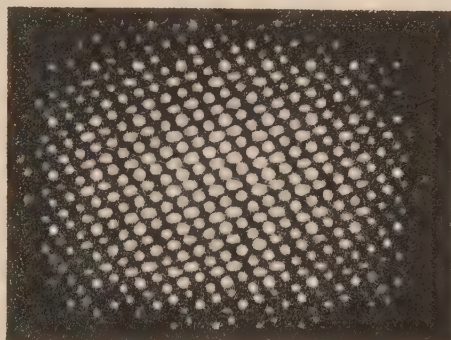
sich nach (32) um jeden Gitterpunkt der Faltungsquadratgitterpunktfunktion (29) ein derartiges  $Q_0$ , das, wie man deutlich aus Abb. 8b erkennt, um so stärker gewichtet ist, je näher der betreffende Gitterpunkt bei  $x = 0$  liegt,

je größer für ihn also  $\frac{2}{s/v_r}$  ist.

Die  $Q$ -Funktion der Abb. 8b hat deshalb noch eine recht harmlose Struktur, weil sich die um die einzelnen Gitterpunkte entfaltenden  $Q_0$ -Funktionen gegenseitig nicht überlappen. Das hat seinen Grund natürlich darin, daß in der  $\rho_s$ -Struktur der Abb. 8a die einzelnen  $\rho_0$  nur eine geringe Ausdehnung haben, insgesamt also eine Struktur mit geringer



9 a

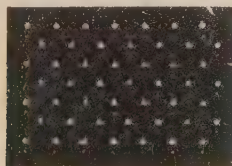


9 b

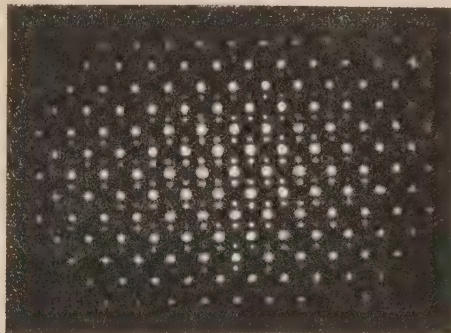
Abb. 9. a) Dieselbe Struktur wie in Abb. 8a, aber dieses Mal dicht gepackt.

b) Faltungsquadrat von Abb. 9a. Die  $Q_0$ -Funktionen überlappen nun einander, wobei gewisse Flecken von Nachbarn miteinander koinzidieren („Nichtindividuelle PATTERSON-Inseln“).

Packungsdichte entsteht. Man wird nicht zweifeln, daß die Analyse der in Abb. 8b dargestellten  $Q$ -Funktion keine nennenswert größeren Schwierigkeiten bereitet als die-



10 a



10 b

Abb. 10. a) Beispiel einer dicht gepackten Struktur ohne Symmetriezentrum [ZnS auf (110) projiziert].

b) Faltungsquadrat von Abb. 10a, genannt  $Q$ -Funktion [vgl. Gleichung (32)]. Nichtindividuelle PATTERSON-Inseln treten effektiv in diesem einfachen Beispiel nicht auf.

jenige der Abb. 6b. Ganz anders sieht es dagegen im Fall der Abb. 9a aus, wo nun dieselben Kreuze des Südens der Abb. 8a weit dichter gepackt sind unter Benutzung der begrenzten Gitterpunktfunktion nach Abb. 7a. Denn nun bietet das in Abb. 9b dargestellte Faltungsquadrat einen höchst unübersichtlichen Anblick, da sich die einzelnen  $Q_0$ -Funktionen nach (32) in starker

Weise räumlich überlappen, wobei einzelne Lichtflecke benachbarter  $Q_0$ -Funktionen fast oder völlig miteinander koinzidieren. Es ist nun weit schwieriger als im Beispiel der Abb. 8, einzelne  $Q_0$ -Funktionen ohne weitere Hilfsmittel zu erkennen. Abschnitt VI wird einen Weg zu ihrer hypothesenfreien Separation aufzeigen.

Abb. 10a zeigt schematisch die Projektion der Elektronendichteverteilung von ZnS auf eine (110)-Ebene, Abb. 10b ihr Faltungsquadrat. Es fehlt wegen des einfachen Aufbaues dieser Struktur also ein Überlappungseffekt, so daß man nicht daran zweifeln wird, in diesem Falle zu einer eindeutigen Strukturanalyse zu kommen, obwohl die Struktur kein Symmetriezentrum hat.

#### IV. Das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse

Ist entsprechend (5)

$$R(b) = \mathfrak{F}(\varrho) \quad (33)$$

die FOURIER-Transformierte irgendeiner Elektronendichteverteilung  $\varrho(x)$ , so ist die physikalische Bedeutung von  $b$  bekanntlich gegeben durch:

$$b = \frac{s - s_0}{\lambda}; \quad |b| = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda}. \quad (34)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung,  $s$  der Einheitsvektor in Richtung der gestreuten und  $s_0$  derjenige in Richtung der einfallenden Röntgenstrahlung und  $2 \vartheta$  der Streuwinkel. Die experimentell beobachtete Intensitätsverteilung  $J(b)$  ist im wesentlichen gegeben durch:

$$\frac{J(b)}{J_0 f_e^2} = R R^*, \quad (35)$$

wobei  $J_0$  die Primärintensität und  $f_e^2(\vartheta)$  der THOMSON- und Polarisationsfaktor ist. Alle links stehenden Größen sind zum mindesten grundsätzlich beobachtbar und berechenbar. Das Phasenproblem ist nun dadurch gekennzeichnet, daß man aus (35) nur den Betrag der im allgemeinen komplexen, dimensionslosen Größe  $R$  bestimmen kann, nicht aber ihre Phase bzw. ihr Vorzeichen. Dieses ist besonders unangenehm im Falle ausgedehnter Kristalle, bei denen ja die einzelnen Kristallreflexe im FOURIER-Raum völlig voneinander getrennt sind, so daß man für jeden einzelnen Reflex Betrachtungen über seine Phase anzustellen gezwungen ist. Aber auch bei parakristallinen Strukturen, wo sich die Reflexe zumindest im Bereich der stark gestörten Reflexe mehr oder weniger stark miteinander verwischen, ist das Phasenproblem im allgemeinen schwerwiegender Natur.

Im folgenden in Tabelle 1 wiedergegebenen Schema wird diese Unsicherheit des Schrittes von  $R R^*$  nach  $R$  durch einen punktierten, von links nach rechts weisenden Pfeil gekennzeichnet, während  $R R^*$  mit  $J$  entsprechend (35) durch zwei in beide Richtungen weisende Doppelpfeile verbunden ist anzeigend, daß dieser Schritt zumindest grundsätzlich stets in beiden Richtungen eindeutig zu vollführen ist. Dahingegen erhält man durch Inversen-Transformation aus  $R$  stets eindeutig das gesuchte  $\varrho(x)$  [vgl. hierzu Gleichung (5)].

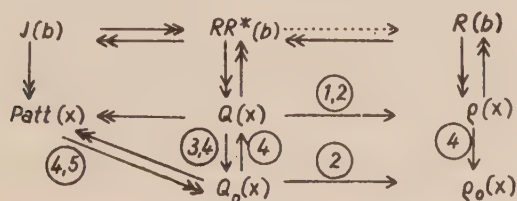
chung (7)], so daß auch dieser Schritt durch zwei Doppelpfeile gekennzeichnet werden darf<sup>1)</sup>. Beachtet man ferner die Beziehung

$$\mathfrak{F} \varrho(-x) = R^*(b) \quad (36)$$

sowie das Faltungstheorem (6) und die Definitionsgleichung (32) für die  $Q$ -Funktion, so erkennt man, daß sich aus  $RR^*$  in jedem Falle ein-eindeutig die  $Q$ -Funktion berechnen läßt [vgl. (37)]. Wieder darf zwischen diesen beiden Größen in Tabelle 1 ein Doppelpfeil eingetragen werden. Es erhebt sich nun die Frage, wann und auf welche Weise man aus  $Q$  die gesuchte Funktion  $\varrho$  hypothesenfrei allein aus den Daten des Röntgenbildes berechnen kann.

In Abschnitt V werden die notwendigen und hinreichenden Bedingungen 1 und 2 für die grundsätzliche Existenz dieser Eindeutigkeit behandelt. Da dieser Weg also eindeutig nur in den durch die Bedingungen 1 und 2 gekennzeichneten Fällen gangbar ist, wird er in Tabelle 1 durch einen einfachen Pfeil gekennzeichnet, an dem ein Kreis mit den Zahlen 1, 2 angebracht ist.

Tabelle 1.  
Zur Eindeutigkeit der Röntgenstrukturanalyse.



Die Pfeile mit Doppelspitze kennzeichnen die Richtung, in der grundsätzlich eine Ausrechnung stets eindeutig ist, diejenigen mit einfacher Spitze und angeschlossenen Zahlen die Bedingungen, unter denen eine eindeutige Ausrechnung möglich ist. (Bedingung 1 und 2 s. Seite 16, Bedingung 3 und 4 s. Seite 20, Bedingung 5 s. Seite 26.) Der punktierte Pfeil kennzeichnet die bekannten Auswertungsmethoden nach trial and error.

Speziell für kristalline Strukturen kann man bei Gültigkeit gewisser Nebenbedingungen 3 und 4, die weiter unten besprochen werden, die  $Q_0$ -Funktion zumindest grundsätzlich berechnen, aus der wieder im Falle der Gültigkeit der Bedingung 2 die Elektronendichteverteilung  $\rho_0$  gewonnen werden kann (Abschnitt VI). Da sich dieser Weg für nichtkristalline Strukturen im allgemeinen verschließt, ist also auch hier wieder nur ein einfacher Pfeil eingetragen. Besonderer Erwähnung wert ist der Umstand, daß man aus  $Q$  wohl stets die PATTERSON-Funktion  $Patt(x)$ , niemals aber umgekehrt aus dieser in allen Fällen die  $Q$ -Funktion berechnen kann. Doch ist es bei Gültigkeit

<sup>1)</sup> Zur Eineindeutigkeit der FOURIER-Transformation physikalisch beobachtbarer Funktionen vgl. ROSEMAN-BAGCHI (1953a).

gewisser Bedingungen 4 und 5 möglich, aus ihr die  $Q_0$ -Funktion zu erhalten. Dies illustrierte schon die Abb. 8. In Abschnitt VII findet man Näheres hierzu.

Im allgemeinen wird unter Phasenproblem in der Literatur allerdings nur die Frage verstanden, wann und wie man von  $RR^*$  nach  $R$  gelangt. Daß sich das Phasenproblem bei Einbeziehung der Faltungsoperationen ähnlich dem in Tabelle 1 gegebenen Schema aber auch von ganz anderer Seite her in Angriff nehmen läßt, soll der Inhalt der folgenden Abschnitte sein.

### V. Die Elektronendichteverteilung als Faltungswurzel für begrenzte Strukturen mit Symmetrie- oder Antisymmetriezentrum

Der zu (32) inverse Prozeß, der von  $Q$  nach  $\varrho$  führt, sei „Faltungswurzel“ von  $Q$  (Symbol  $\sqrt{\quad}$  genannt<sup>1)</sup>:

$$\varrho = \sqrt[2]{Q}, \text{ wenn } \frac{2}{\varrho} = Q = \mathfrak{F}^{-1}(RR^*). \quad (37)$$

Man kann beweisen, daß diese Faltungswurzel grundsätzlich sicher dann und immer dann eindeutig berechenbar ist, wenn die folgenden beiden Bedingungen erfüllt sind:

1.  $\varrho(x)$  ist eine in mindestens einer Dimension begrenzte Struktur mit Randwerten  $\varrho(x_r)$ , jenseits derer keine Elektronen mehr streuen [vgl. Definitionsgleichung (42)].
2.  $\varrho(x)$  hat ein Symmetrie- bzw. Antisymmetriezentrum bei  $x = x_0$  derart also, daß identisch in  $x$  gilt:

$$\begin{aligned} \varrho(x) &= \varrho(2x_0 - x) \quad (\text{Symmetriezentrum bei } x = x_0) \\ \varrho(x) &= -\varrho(2x_0 - x) \quad (\text{Antisymmetr. Zentrum bei } x = x_0). \end{aligned} \quad (38)$$

Der Fall des Symmetriezentrums ist bei Elektronendichteverteilungen von Kristallen bekanntlich in 120 Raumgruppen erfüllt, der Fall des Antisymmetriezentrums könnte unter Umständen bei Neutroneninterferenzen an Atomkernen Bedeutung erlangen.

Die Betrachtungen dieses Abschnittes schließen, was ausdrücklich zu betonen ist, keinesfalls aus, daß in speziellen Fällen auch unter gewissen Voraussetzungen eindeutige Röntgenstrukturanalysen möglich sind, wenn eine oder beide der genannten Voraussetzungen 1 und 2 nicht erfüllt sind (vgl. z. B. das zu Abb. 6 und 10 Gesagte). Im strengen Sinne sind derartige Analysen dann aber nicht ganz hypothesenfrei. Denn sie wurden beispielsweise unter der Voraussetzung durchgeführt, daß es negative Elektronendichten nicht gibt<sup>2)</sup>. Das im folgenden angeschriebene Faltungspolynom [Gleichung (45)] gilt aber ganz allgemein ohne jede derartige Einschränkung und hat allein

<sup>1)</sup> Die ausführliche Darstellung dieses Abschnittes findet man bei HOSEMANN-BAGCHI (1952b).

<sup>2)</sup> Vgl. hierzu HAUPTMANN und KARLE (1950).

die Bedingungen 1 und 2 zur Voraussetzung. Zu betonen ist weiterhin, daß es in diesem Abschnitt zunächst nicht interessiert, wann das dargestellte Verfahren praktisch realisierbar ist. Es ist dies eine Frage allein der Meß- und Rechengenauigkeit. Schließlich ist zu erwähnen, daß bei Existenz und Berechnung von (37) durchaus keine Aussage gemacht wird, ob die gefundene Faltungswurzel wirklich die wahre Struktur ist. Es wird vielmehr lediglich entsprechend Bedingung 2 gesagt, daß es eine und nur eine Faltungswurzel mit Symmetrie- bzw. Antisymmetriezentrum gibt. Es sind vielmehr auch noch in besonders gelagerten Fällen weitere zur gefundenen Lösung echt homometrische Strukturen möglich, die in keinem Falle aber ein Symmetrie- bzw. Antisymmetriezentrum haben können. Um sie zu gewinnen, gibt es gewisse einfache Integralgleichungen [HOSEMAN-BAGCHI (1954b)].

Zur Lösung der in (37) rechts stehenden, in  $\varrho$  quadratischen Integralgleichung nimmt man, wie sich dies auch in ähnlich gelagerten Fällen bewährt, zunächst eine Rasterung der aus den experimentellen Daten berechneten  $Q$ -Funktion vor. Dieses Rastergitter wählt man ähnlich wie dasjenige bei der BRAGGSchen FOURIER-Synthese genügend fein, so daß es das Profil der Elektronenhüllen noch ausreichend genau wiedergibt. Es seien  $d_1, d_2, d_3$  die drei nichtkomplanaren Kantenvektoren einer Zelle dieses Rastergitters und  $m_1, m_2, m_3$  ganze positive oder negative Zahlen einschließlich Null, dann ist

$$x_m = m_1 d_1 + m_2 d_2 + m_3 d_3 \quad (39)$$

irgendein Rasterpunkt dieses Rastergitters. Man integriert  $Q(x)$  über die dazugehörige Rastergitterzelle und ordnet so jedem Rasterpunkt  $x_m$  eine dimensionslose, stets reelle Zahl

$$q(x_m) = \int_{\text{Zelle } m} Q(x) dv_x \quad (40)$$

zu. Die gerasterte Funktion  $Q_g$  läßt sich dann in der Form darstellen

$$Q_g(x) = \sum_m q(x_m) P(x - x_m). \quad (41)$$

Von besonderer Bedeutung sind die sogenannten „Randpunkte“  $x_q$  dieses Rastergitters, die man definiert mittels

$$\begin{aligned} q(x_q) \neq 0 \quad \text{mit} \quad q(x_q + x_u) \cdot q(x_q - x_u) = 0 \\ \text{für alle} \quad |x_u| \neq 0. \end{aligned} \quad (42)$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Faltungswurzel von  $Q_g$  auf ein  $\varrho_g$  mit den gleichen Rastergitterkanten  $d_1, d_2, d_3$  führen muß (vgl. hierzu etwa (29),

wo  $z^1$ s und  $\overline{(z^1)}_2$  dieselben Gitterzellengrößen haben) und daß überhaupt ganz analog (41) gilt

$$\begin{aligned} \varrho_g(x) &= \sum_m r(x_m) P(x - x_m), \\ r(x_m) &= \int_{\text{Zelle } m} \varrho(x) dv_x, \end{aligned} \quad (43)$$

Auch diese Rasterfunktion hat Randwerte  $x_r$ , die derselben Definitionsgleichung (42) gehorchen, wobei ihre Lage gegeben ist durch

$$x_q = 2(x_r - x_0). \quad (44)$$

Bezeichnet schließlich noch

$$\overbrace{Q}^n = \overbrace{Q_1 Q_2 Q_3 \dots Q_n}$$

das  $n$ -fache Faltungsprodukt von  $Q$ , das sich wegen der Zentrosymmetrie von  $Q$  (vgl. 18) nicht von einer Faltungspotenz unterscheidet (z. B. ist

$$\overbrace{Q}^2 = Q \widehat{Q}) \text{ und ist}$$

$$\overbrace{Q}^n (nx_q + x_m)$$

das Gewicht des Rasterpunktes von  $\overbrace{Q}^n$ , der von seinem Randpunkt  $nx_q$  um den Ortsvektor  $x_m$  entfernt liegt, so ergibt sich als allgemeine Lösung für die gesuchte Faltungswurzel der folgende Ausdruck:

$$r(x_r + x_m) = \pm \sqrt{q(x_i)} \sum_{n=0}^N \varphi(N, n) \frac{\pm \overbrace{Q}^n (nx_q + x_m)}{q^n(x_q)}. \quad (45)$$

Die Koeffizienten  $\varphi(N, n)$  dieses „Faltungspolynoms“ sind gegeben durch

$$\varphi(N, n) = (-1)^{n-1} \sum_{s=n}^N \binom{s}{n} \left| \binom{1/2}{s} \right|, \quad (46)$$

während die ganze positiv-reelle Zahl  $N$  gegeben ist durch

$$N = |m_1| + |m_2| + |m_3|. \quad (47)$$

Tabelle 2 gibt einige Zahlenwerte für die Koeffizienten  $\varphi(N, n)$

Tabelle 2.  
Werte der Koeffizienten  $\varphi(N, n)$

$N =$	1	2	3	4	5	6
1	$\frac{1}{2}$					
2	$\frac{6}{8}$	$-\frac{1}{8}$				
3	$\frac{15}{16}$	$-\frac{5}{16}$	$\frac{1}{16}$			
4	$\frac{140}{128}$	$-\frac{70}{128}$	$\frac{28}{128}$	$-\frac{5}{128}$		
5	$\frac{315}{256}$	$-\frac{210}{256}$	$\frac{126}{256}$	$-\frac{45}{256}$	$\frac{7}{256}$	
6	$\frac{1386}{1024}$	$-\frac{1155}{1024}$	$\frac{924}{1024}$	$-\frac{495}{1024}$	$\frac{154}{1024}$	$\frac{21}{1024}$

In (45) steht vor  $\overline{q}$  das positive (negative) Vorzeichen für Elektronendichteverteilung mit einem Symmetriezentrum (Antisymmetriezentrum) bei  $x = x_0$  [vgl. (38)], während das vor  $\sqrt{q}$  stehende Vorzeichen grundsätzlich unbestimmt bleibt, bei Röntgeninterferenzen aber z. B. stets negativ gewählt werden muß wegen des Fehlens von Positronen.

Abb. 11 zeigt ein Anwendungsbeispiel, bei dem allerdings im Sinn des Vorangegangenen vorausgesetzt ist, die  $Q$ -Funktion sei ganz genau bekannt. Die Ausrechnung der Faltungswurzel (45) wurde in einem zweidimensionalen Rekursionsverfahren durchgeführt, bei dem das Auftreten großer Zahlen vermieden wurde. Sie wurde von verschiedenen Mitarbeitern<sup>1)</sup> durchgeführt, die das Resultat

nicht kannten, und führte, wie das natürlich auch nicht anders erwartet werden kann, stets zum selben Ergebnis.

Auffällig an dem oben wiedergegebenen Verfahren ist, daß damit grundsätzlich die Möglichkeit einer eindeutigen Strukturanalyse ganz beliebiger, auch nichtkristalliner Präparate besteht, falls sie nur den Bedingungen 1 und 2 (Seite 16) genügen. Selbst Fehlstellen sind also wie bei einer mikroskopischen Abbildung individuell erkennbar, falls sie stets zentrosymmetrisch zueinander liegen. Bedenklich stimmt für die praktische Verwertbarkeit des Verfahrens, daß es sich ganz auf irgendwelchen Randwerten  $q(x_i)$  aufbaut, diese aber stets mit verhältnismäßig großen Auswertungsfehlern behaftet sein dürften, so daß sich die dadurch entstehenden Fehler im Faltungspolynom (45) mit wachsendem  $N$ , also mit zunehmendem Eindringen in den Kristall, lawinenartig vergrößern. Methodisch bemerkenswert ist schließlich noch, daß es sich in (45) um eine völlig definierte Operation einer direkten Vorwärtsrechnung ohne jegliche Tastversuche nach trial and error handelt, die von jedem geeignet konstruierten Automaten durchgeführt werden kann.

## VI. Separation der $Q_0$ -Funktion aus der $Q$ -Funktion bei Kristallstrukturen

Die im vorangegangenen Abschnitt eröffnete Möglichkeit, einzelne Fehlstellen und sonstige Details im Streukörper wie bei Benutzung eines optisch

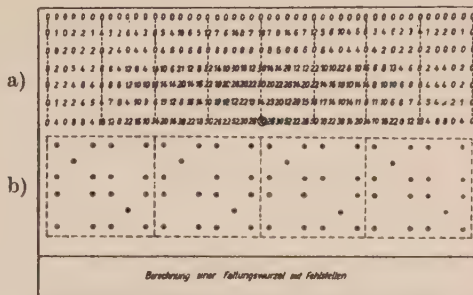


Abb. 11. a)  $Q$ -Funktion einer kristallinen Punktstruktur mit Symmetriezentrum und Fehlstellen. Zur Vereinfachung ist nur die obere Hälfte der  $Q$ -Funktion mit ihrem eingekreist gezeichneten Symmetriezentrum mit dem Gewicht 70 wiedergegeben.  
b) Ihre nach einem aus Gleichung (45) abgeleiteten Rekursionsverfahren berechnete Faltungswurzel, die gesuchte Struktur. Man erkennt in der Mitte der zweiten und dritten Gitterzelle zueinander zentrosymmetrische Fehlstellen, nämlich ein jeweils fehlendes Punktatom.

<sup>1)</sup> Herr cand. phys. G. HENZE und Frau Dr. MEISINGER führten unabhängig voneinander die Berechnung durch, die jeweils kaum eine Viertelstunde dauerte.

abbildenden Systemes identifizieren zu können, ist im Hinblick auf die ziemlich geringe Meßgenauigkeit der üblichen Streukammern sicherlich meist nicht zu realisieren.

Anders sieht es aber aus, wenn man sich auf Kristallstrukturen beschränkt, in denen eine Gitterzelle genau gleich der anderen aufgebaut ist. In diesem Falle sind die festzustellenden Details also stets in einer großen Vielzahl vorhanden und können darum im Röntgendiagramm merkbare Intensitätseffekte liefern. Es wird im folgenden gezeigt werden, daß diese Intensitätseffekte stets bei Kristallen  $Q$ -Funktionen vom Typus einer sogenannten „Dachziegelstruktur“ erzeugen, die schon mit verhältnismäßig einfachen Mitteln mit genügender Genauigkeit aus dem Röntgendiagramm berechnet und fixiert werden können<sup>1)</sup>.

Folgende Voraussetzungen werden gemacht:

3. Der Streukörper ist ein begrenzter Kristall.

4. Jede seiner Gitterzellen zeigt effektiv dieselbe Elektronendichteverteilung  $\rho_0$ . Insbesondere sind auch die Gitterzellen auf der Kristalloberfläche nicht verletzt<sup>2)</sup>.

Die  $Q$ -Funktion eines derartigen Kristalles ist exakt in (32) gegeben. Beispiele hierfür stellten die Abb. 8 und 9 dar. Wir zeigten bereits oben, daß derartige  $Q$ -Funktionen keinesfalls idealperiodisch sind, sondern daß sich die um jeden Gitterpunkt  $x = x_p$  entfaltenden  $Q_0$ -Funktionen stets voneinander um das

$\frac{2}{v_r}$  Gewicht  $s(x_p)/v_r$  unterscheiden. Wir sagen,  $Q(x)$  zeige nach (32) und Abb. 8 und 9 eine „Dachziegelstruktur“ derart, daß es nicht monoton mit wachsendem  $|x|$ , sondern treppenartig von Gitterzelle zu Gitterzelle bis zum Rande von  $Q$  abnimmt, wobei sich die einzelnen  $Q_0$ -Funktionen außerdem wie die Ziegel eines Daches überlappen.

Es ist nun bemerkenswert, daß sich an jeder beliebigen Stelle  $x$  höchstens acht benachbarte  $Q_0$ -Funktionen überlappen können. Denn  $Q_0$  hat selbst höchstens über ein Volumen  $8v_r$  von Null verschiedene Werte [im zweidimensionalen Falle ist es  $4v_r$  (cm<sup>2</sup>), im eindimensionalen Fall  $2v_r$  (cm)]. Gleichung (32) läßt sich also wie folgt anschreiben:

$$Q(x) = \frac{1}{v_r} \sum_{p=1}^8 Q_0(x - x_p) \frac{2}{s}(x_p). \quad (48)$$

Von der gesuchten  $Q_0$ -Funktion wirken also stets höchstens nur acht Werte  $Q_0(x - x_p)$  bei der Bildung von  $Q(x)$  mit, die an Stellen innerhalb des Volumens  $8v_r$  liegen, die durch „Identitätsperioden“  $x_p$  miteinander verbunden sind. Speziell ist stets für jedes  $x = x_p$ :

$$Q(x_p) = \frac{1}{v_r} \cdot Q_0(0) \frac{2}{s}(x_p), \quad (49)$$

<sup>1)</sup> Näheres hierzu siehe HOSEMAN-BAGCHI (1953b).

<sup>2)</sup> Als Gitterzelle gilt hierbei irgendeine beliebige, durch drei nichtkomplanare Kantenvektoren  $a_1, a_2, a_3$  aufgespannte Volumeneinheit [vgl. (10)], keinesfalls also nur etwa die in den internationalen Tabellen festgelegten Gitterzellen der einzelnen Kristallklassen.

da  $Q_0(x)$  auf der Oberfläche seines Existenzbereiches  $8v_r$  den Wert Null annimmt (vgl. hierzu Abb. 4b rechts und Gleichung 27). Es sei ferner

$$y_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

analog (10) eine weitere derartige Identitätsperiode ( $n_1, n_2, n_3$  ganze positive oder negative Zahlen einschließlich Null), dann tragen zu jedem  $Q(x + y_n)$  bei fest vorgegebenem  $x$  stets dieselben acht Werte von  $Q_0$  bei.

Berechnet man nun also aus den experimentellen Daten  $Q(x + y_n)$  an acht verschiedenen derartigen Stellen bei beliebigem, aber fest vorgegebenem  $x$ :

$$Q(x + y_n) = \frac{1}{v_r} \sum_{p=1}^8 Q_0(x - x_p + y_n) \frac{2}{s(x_p)}, \quad (50)$$

so erhält man damit acht Gleichungen mit denselben acht Unbekannten  $Q_0(x - x_p)$ . Substituiert man in (50) eine weitere Identitätsperiode  $x_s = x_p - y_n$ , so folgt:

$$Q(x + y_n) = \frac{1}{v_r} \sum_{s=1}^8 Q_0(x - x_s) \frac{2}{s(x_s + y_n)}. \quad (51)$$

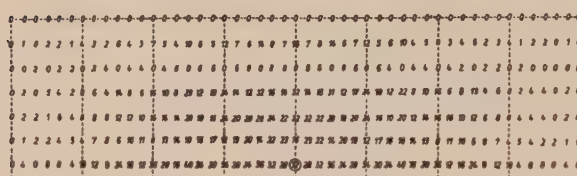
In allen acht Gleichungen (51) treten dieselben acht Vektoren  $x_s = x_1, x_2, \dots, x_8$  sowie acht beliebig zu wählende Identitätsperioden  $y_n = y_1, y_2, \dots, y_8$  auf. Substituiert man hier (49), so folgt das gesuchte Ergebnis:

$$\frac{Q_0(x - x_1)}{Q_0(0)} = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} Q(x + y_1) & Q(x_2 + y_1) & \dots & Q(x_8 + y_1) \\ Q(x + y_2) & Q(x_2 + y_2) & \dots & Q(x_8 + y_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Q(x + y_8) & Q(x_2 + y_8) & \dots & Q(x_8 + y_8) \end{vmatrix} \quad (52)$$

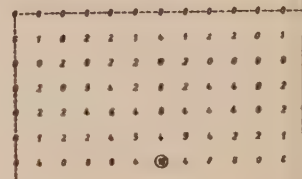
$$\text{mit } D = \begin{vmatrix} Q(x_1 + y_1) & Q(x_2 + y_1) & \dots & Q(x_8 + y_1) \\ Q(x_1 + y_2) & Q(x_2 + y_2) & \dots & Q(x_8 + y_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Q(x_1 + y_8) & Q(x_2 + y_8) & \dots & Q(x_8 + y_8) \end{vmatrix}$$

Der rechts stehende Quotient aus zwei achtreihigen Determinanten enthält lauter aus den experimentellen Daten eindeutig berechenbare Größen, wodurch  $Q_0(x)/Q_0(0)$  definiert ist. Es ist bemerkenswert, daß (52) stets gilt, sobald die Bedingungsgleichungen 3 und 4 erfüllt sind und gleichgültig, welche spezielle Struktur und Gestalt der Kristall hat (vgl. auch Tab. 1). Aus dem so errechneten  $Q_0$  kann man nun nach dem in Abschnitt V.) mitgeteilten Verfahren das gesuchte  $\varrho_0$  selbst berechnen, falls dieses den Bedingungsgleichungen 1 und 2 (Seite 16) genügt. Da Bedingungsgleichung 1 a priori erfüllt ist, so weist in Tab. 1 ein Pfeil mit einfacher Spitze von  $Q_0$  nach  $\varrho_0$ , der in dem angeschlossenen Kreise lediglich noch die Bedingungsgleichung 2 enthält. Bei Kristallen, die den Bedingungsgleichungen 3 und 4 genügen, braucht man also nicht den praktisch schwer realisierbaren Weg des Abschnittes V von  $Q$  nach  $\varrho$  direkt zu gehen, sondern separiert zunächst  $Q_0$  und aus diesem dann

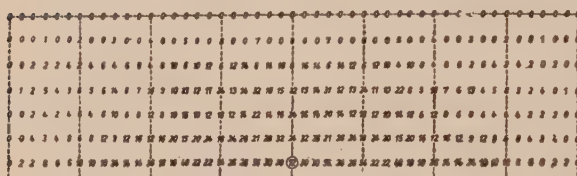
gegebenenfalls  $\rho_0$ . Man hat damit zu der eigentlichen Aufgabenstellung der Kristallstrukturanalyse zurückgefunden, die ja als gelöst gilt, wenn  $\rho_0$  berechnet ist, gleichgültig, welches die spezielle Gestalt der Kristallite war. Insbesondere und interessanterweise ist man auf diesem in Abschnitt VI



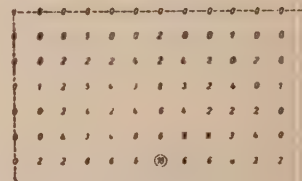
12a



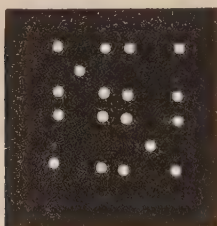
12c



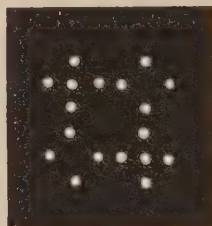
12b



12d



12e



12f



12g

Abb. 12. Beispiel für die Separation der  $Q_0$ -Funktion für zwei zueinander homometrische Strukturen nach C. HERMANN. Von den  $Q$ -Funktionen ist jeweils nur die obere Hälfte eingezeichnet mit ihrem durch einen Kreis markierten Symmetriezentrum.

a)  $Q$ -Funktion der Struktur I.

b)  $Q$ -Funktion der Struktur II.

c)  $Q_0$ -Funktion der Struktur I, berechnet nach Gleichung (52).

d)  $Q_0$ -Funktion der Struktur II, berechnet nach Gleichung (52).

e)  $\rho_0$ -Verteilung der Struktur I, berechnet nach Gleichung (45).

f)  $\rho_0$ -Verteilung der Struktur II, berechnet nach Gleichung (45).

g) Gitterzelle der PATTERSON-Funktion, berechnet nach Gleichung (54). Sie ist für beide Strukturen dieselbe.

gezeigten Wege also auch in der Lage,  $\rho_0$  bei Kristallen mit einer Gestaltfunktion  $s(x)$  ohne Symmetriezentrum zu bestimmen, was in dem direkten Verfahren nach Abschnitt V unmöglich war.

Abb. 12a und 12b zeigen als Beispiel zwei  $Q$ -Funktionen für den zweidimensionalen Fall und Abb. 12c und 12d die daraus mittels (52) in sehr einfacher Rechenarbeit analysierten  $Q_0$ -Funktionen. Sie unterscheiden sich in Kleinigkeiten und führen mittels (45) auf zwei zueinander homometrische

Strukturen, die nach C. HERMANN vom homometrischen Typ sind<sup>1)</sup>. Es ist also weiterhin bemerkenswert, daß die Separation der  $Q_0$ -Funktion nach (52) grundsätzlich selbst homometrische Strukturen eindeutig zu analysieren gestattet, falls sie vom homometrischen Typ (C. HERMANN) oder zueinander zyklometrisch oder zyklotom (PATTERSON) sind<sup>2)</sup>. [PATTERSON (1939, 1944)].

## VII. Zusammenhang zwischen $Q$ -Funktion und PATTERSON-Funktion

Wesentlich für die in Abschnitt VI dargelegte Betrachtung war die Bedingung 3 des begrenzten Kristalls. Geht man nämlich zum unbegrenzt

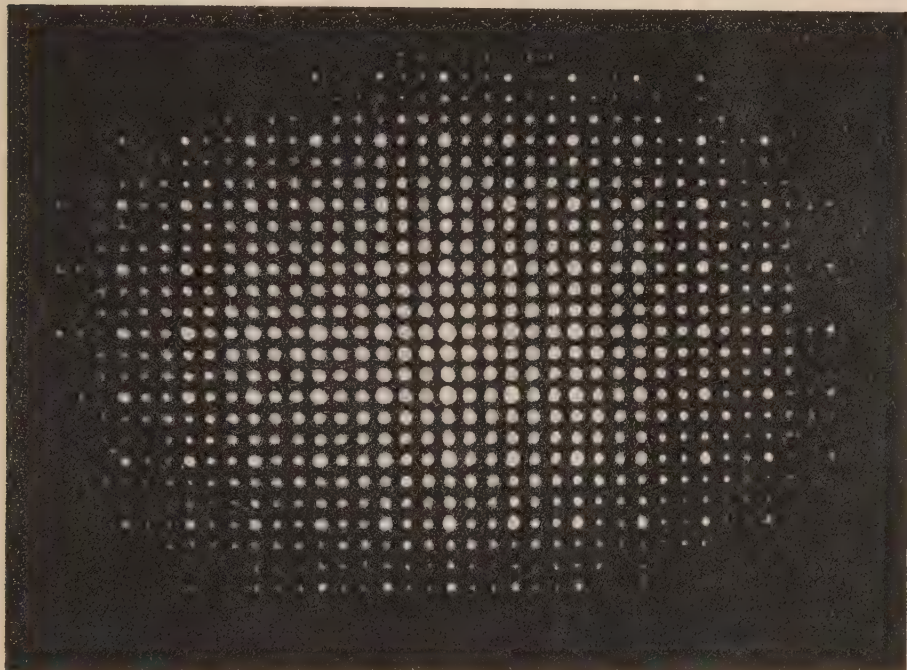


Abb. 13. Optisch hergestellte Faltungsquadrate der HERMANNschen Strukturen I und II (vgl. Abb. 12). Punkte vom Gewicht 1 sind bei der Reproduktion meist verlorengegangen.

a)  $Q$ -Funktion der Struktur I.

großen Kristall über, so wird die  $Q$ -Funktion idealperiodisch, verliert also ihre durch (32) und (48) gegebene Dachziegelstruktur. Denn nun ist beispiels-

weise  $\overline{s(x_p)}$  nicht mehr unterscheidbar von  $\overline{s(x_p + a_1)}$ , weil das dem Original und Geist gemeinsame Volumen (vgl. Abb. 2) bei Verschiebung

<sup>1)</sup> Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. Dr. C. HERMANN.

<sup>2)</sup> Die Auswertungen wurden auch hier von Herrn cand. phys. G. HENZE durchgeführt.

um den Kantenvektor  $a_1$  keine von Null verschiedene Änderung mehr erleidet. Es ist nun also in (29)

$$\overline{(z^1 s)}^2 \rightarrow M z^1,$$

wobei  $M$  die Gitterzellenzahl des unbegrenzt großen Kristalles ist. Statt (32) folgt nun also für die  $Q$ -Funktion des unbegrenzt großen Kristalles [PATTERSON (1935)]:

$$Q(x) \rightarrow \text{Patt}(x) = M \widehat{Q_0 z^1}. \quad (53)$$

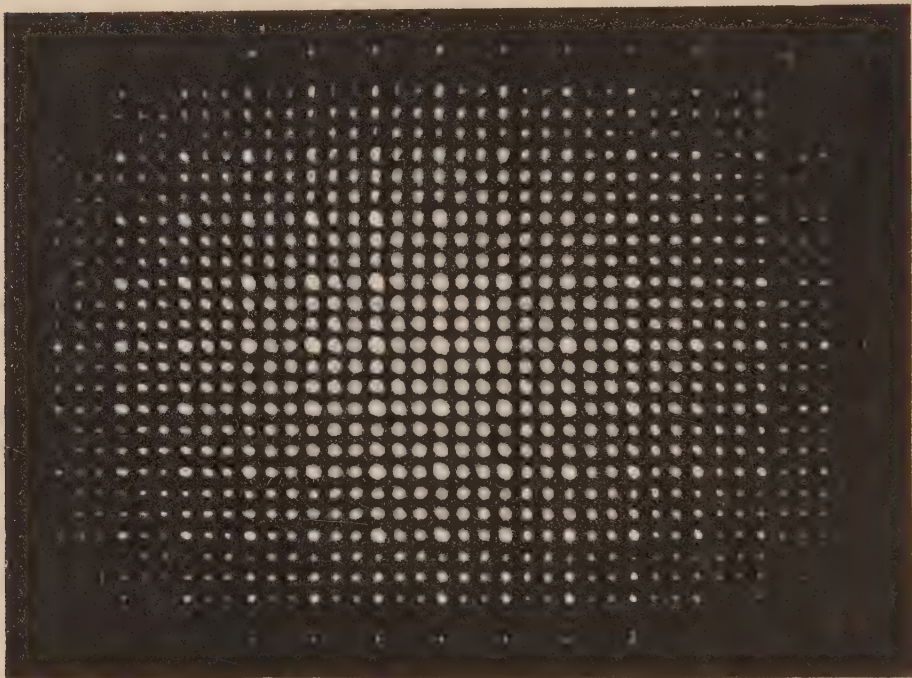


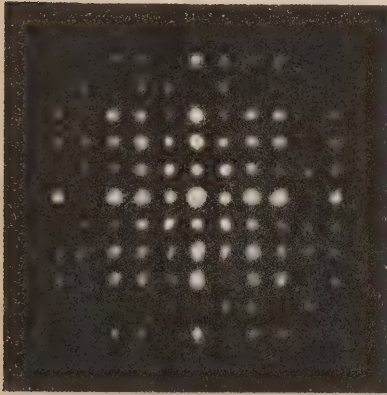
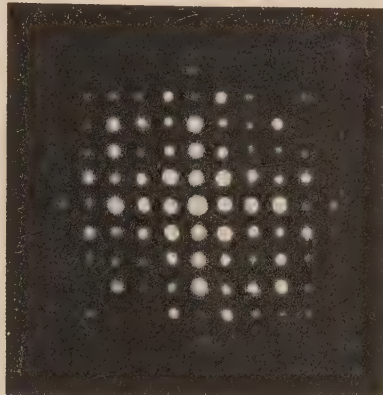
Abb. 13 b)  $Q$ -Funktion der Struktur II.

Diese sogenannte PATTERSON-Funktion erstreckt sich genau wie  $Q(x)$  im gewöhnlichen physikalischen Raum<sup>1)</sup>. Man kann sie unter Benutzung von (8) und (32) auch in den folgenden beiden, in der Literatur meist gebrauchten Formen anschreiben:

$$\text{Patt}(x) = M \widehat{\varrho_0 \varrho_\infty} = M \int \underset{\text{Gitterzelle}}{\varrho_0(y)} \varrho_0(y+x) dv_y. \quad (54)$$

<sup>1)</sup> Allgemein verbreitet, aber unbegründet, ist die Ansicht, die PATTERSON-Funktion sei in einem besonderen Raume, dem „vectorspace“ ausgebreitet. Versteht man den Sinn einer Faltungsoperation, insbesondere denjenigen des Faltungsquadrates, so wird man diese Ansicht zweifellos fallen lassen.

Zur Veranschaulichung des Sachverhaltes sind in Abb. 13a, b die mittels der Faltungsmaschine hergestellten  $Q$ -Funktionen der Strukturen I und II von C. HERMANN wiedergegeben bei Benutzung von  $3 \times 4$  Gitterzellen

Abb. 13 c)  $Q_0$ -Funktion der Struktur I.Abb. 13 d)  $Q_0$ -Funktion der Struktur II.

(vgl. Abb. 12). Sie zeigen eine voneinander unterschiedliche Dachziegelstruktur. In Abb. 13c, d sind die  $Q_0$ -Funktionen beider Strukturen zu sehen, die sich schon deutlicher voneinander unterscheiden<sup>1)</sup>. Sie entsprechen völlig den in Abb. 12c, d berechneten Punktgewichten. In Abb. 13e schließlich sieht man die mittels der linken Gleichung in (54) hergestellte PATTERSON-Funktion, die sich in nichts für beide Strukturen unterscheidet<sup>2)</sup>. Abb. 12g gibt in Übereinstimmung hiermit das Rechenergebnis für die Gewichte der Flecke einer PATTERSON-Zelle wieder. Kann man aus der idealperiodischen PATTERSON-Funktion schon nicht zwischen derartigen homometrischen Strukturen unterscheiden, so wird erst recht die Separation der  $Q_0$ -Funktion nach (52) unmöglich. Da nämlich  $\text{Patt}(x)$  nach (53) und (54) idealperiodisch ist mit derselben Gitterzelle wie die Elektronendichteverteilung selbst, so ist identisch in  $x$

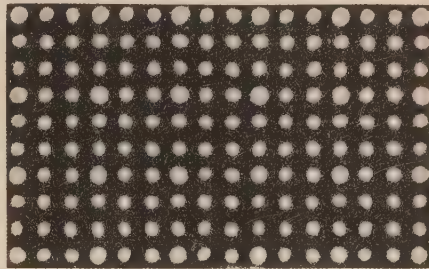


Abb. 13 e) PATTERSON-Funktion der Strukturen I und II.

$$\text{Patt}(x + y_1) = \text{Patt}(x + y_2) = \dots = \text{Patt}(x + y_n).$$

<sup>1)</sup> Die Schablonen, die für Abb. 13c benutzt wurden, waren offensichtlich nicht ganz sorgfältig hergestellt. Denn vor allem einige Flecke mit dem Gewicht 2 (vgl. hierzu Abb. 12c) sind deutlich in zwei Einzelflecke zerfallen.

<sup>2)</sup> BRAGG (1944) hat zuerst lichtoptisch PATTERSON-Funktionen nach Gleichung (54) links mit einer Anordnung nach Abb. 3 hergestellt.

Der Quotient (52) nimmt damit die unbestimmte Form  $0/0$  an. Die große Bedeutung der PATTERSON-Funktion liegt aber darin, daß man zu ihrer Berechnung aus  $J(b)$  allein die Integralintensitäten der einzelnen Reflexe zu kennen braucht und weiterhin annimmt, diese seien unendlich schmal. Die FOURIER-Inverstransformierte von  $R R^*$  entartet damit in eine FOURIER-Reihe aus lauter harmonischen Oberschwingungen und erzeugt dadurch den idealperiodischen Charakter der PATTERSON-Funktion.

Aus der PATTERSON-Funktion kann man im allgemeinen die  $Q$ -Funktion nicht zurückrechnen, da durch die eben genannte Vereinfachung ein für

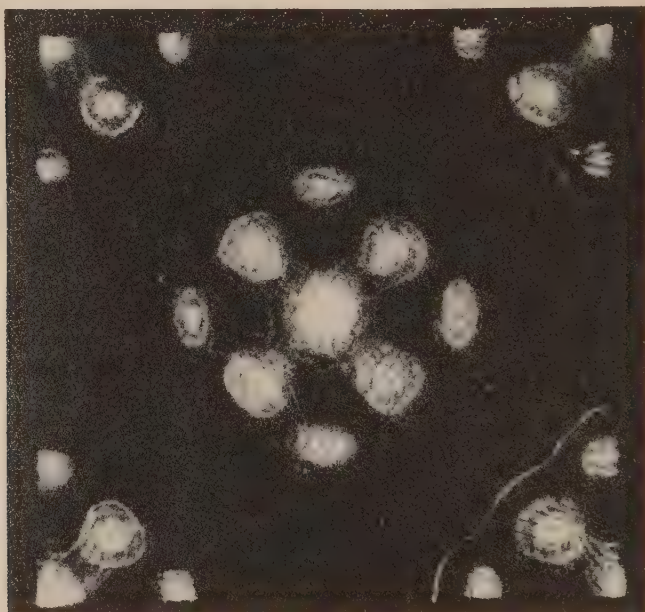


Abb. 14. Optisch hergestelltes Faltungsquadrat der Struktur von Hexamethylenetetramin, projiziert auf (100).  
a) Elektronendichteverteilung  $\varrho_0$  nach BRILL, GRIMM, HERMANN und PETERS (1939), schematisch.

allemaal die charakteristische Dachziegelstruktur (32) eines Kristalles verlorengegangen ist. In Tabelle 1 ist darum nur ein von  $Q$  nach Patt weisender Doppelpfeil eingetragen. Doch zeigte das Beispiel der Abb. 8 bereits, daß man im Falle geringer Packungsdichten aus Patt ( $x$ ) in manchen Fällen  $Q_0$  erhalten kann. Für diesen gleichfalls in Tabelle 1 gekennzeichneten Weg erhält man also als weitere Nebenbedingung zur Bedingung 4:

5. Die sich um Nachbargitterpunkte in (53) entfaltenden  $Q_0$ -Funktionen erzeugen keinerlei Überlappungen bzw. Koinzidenzen einzelner „PATTERSON-Inseln“<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Auf die Schwierigkeiten, die durch derartige Überlappungen entstehen (vgl. Abb. 9), weisen insbesondere auch CLASTRE und GAY (1950) hin.

Ein Beispiel für die Verwirklichung dieses Sonderfalles zeigt Abb. 8, falls man dort von den verschiedenen Gewichtungen der  $Q_0$ -Funktionen absieht, also auf den unbegrenzt großen Kristall abstrahiert, ein Gegenbeispiel

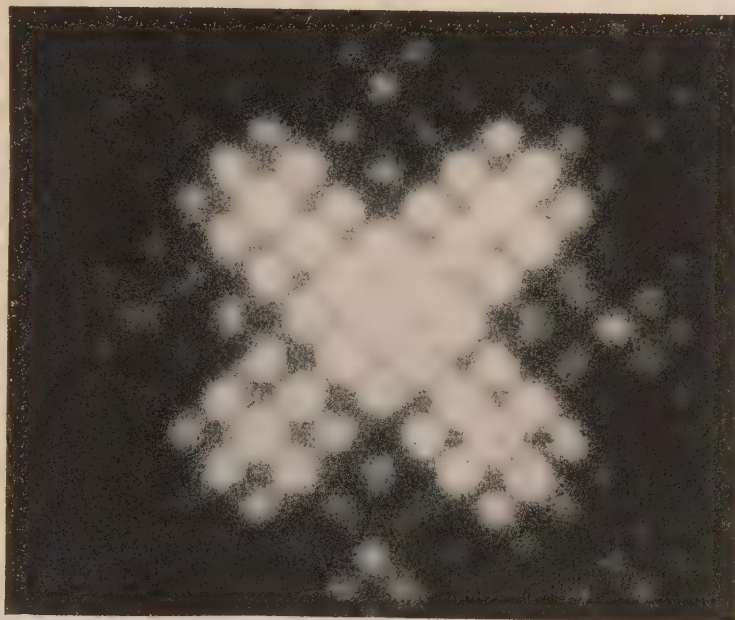


Abb. 14 b)  $Q_0$ -Funktion (Faltungsquadrat von Abb. 14 a).

Abb. 9. das für den unbegrenzt großen Kristall nur in besonders gelagerten Fällen die  $Q_0$ -Funktion separieren läßt. Die Möglichkeit hierfür kann man bekanntlich auch dadurch fördern, daß man vor der Inverstransformation  $RR^*$  durch einen Mittelwert der im Kristall vorkommenden Atomfaktoren dividiert und dadurch die PATTERSON-Inseln unter Umständen so „anschärfen“ kann, daß sie nicht mehr ineinanderlaufen. Derartige Methoden versagen aber

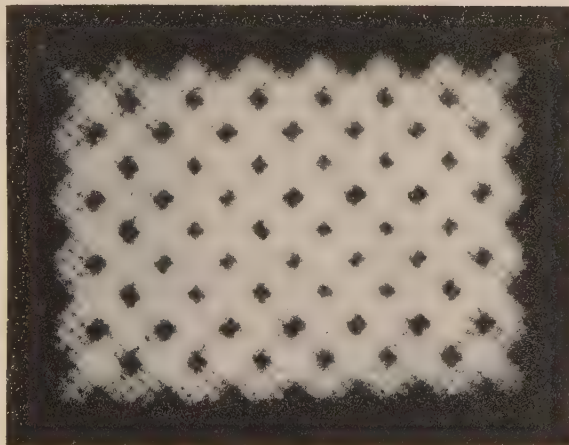


Abb. 14 c)  $Q$ -Funktion für dreimal vier Gitterzellen, linear 1:5 verkleinert. Man beachte die deutlich erkennbare Dachziegelstruktur [vgl. Gleichung (32)].

beim Vorhandensein von Atomen verschiedener Ordnungszahl in dem Sinne, daß die leichten Atome nicht mehr lokalisierbar werden. Derartige Methoden gehören darum auch zu den Methoden nach trial and error, über die an anderer Stelle berichtet wird.

Schließlich ist in Abb. 14a in roh schematischer Weise die Projektion der Elektronendichteverteilung auf die Ebene (100) nach Messungen von BRILL und Mitarbeitern (1939) für Hexamethylentetramin dargestellt. Abb. 14b gibt die  $Q_0$ -Funktion und Abb. 14c die  $Q$ -Funktion für  $3 \times 4$  Gitterzellen. Deutlich sieht man auch in diesem komplizierteren Beispiel die Dachziegelstruktur, die sich mit größer werdendem Kristall dann immer mehr verliert und im Grenzübergang (53) in die PATTERSON-Funktion übergeht.

### VIII. Berechnung der $Q$ -Funktion von Kristallen mittels der Reflexverschiebung

Im vorangegangenen wurde es bereits klar, daß bei Kristallen der Weg von  $Q$  über die  $Q_0$ -Funktion an die Genauigkeit des experimentell gewonnenen Beugungsbildes weit geringere Ansprüche stellt als der direkte Weg von  $Q$  nach  $\varrho$  (vgl. Tab. 1). Hier nun soll gezeigt werden, welche Details des Streubildes zusätzlich zu den in der bisherigen Kristallstrukturanalyse verwandten beobachtet werden müssen, um die in Abschnitt VI beschriebene Dachziegelstruktur eines Kristalles hinreichend genau zu gewinnen, so daß  $Q_0$  separiert werden kann.

Es ergibt sich der folgende recht einfache Sachverhalt<sup>1)</sup>:

Ist  $f(b)$  die FOURIER-Transformierte von  $\varrho_0(x)$ , genannt Strukturamplitude, und  $Z^{1/v_r}(b)$  die FOURIER-Transformierte von  $z^1$ , genannt Gitteramplitude

$$\mathfrak{F}(\varrho_0) = f(b), \quad (55)$$

$$\mathfrak{F}(z^1) = Z^{1/v_r}(b) = \frac{1}{v_r} \sum_h P(b - b_h), \quad (56)$$

wobei  $P(b - b_h)$  wieder eine normierte Punktfunktion (11), (12), dieses Mal aber am Orte eines reziproken Gitterpunktes  $b_h$  im FOURIER-Raum ist, so folgt nach dem Faltungstheorem (6) unter Benutzung von (20) und (33) für die FOURIER-Transformierte  $R$  eines begrenzten Kristalles mit EWALD (1940):

$$R(b) = f(\widehat{Z^{1/v_r} S}). \quad (57)$$

Dabei ist nach (20)  $S(b)$ , die sogenannte Gestaltamplitude weiter nichts als die FOURIER-Transformierte der Gestaltfunktion (19). Die durch (32) gegebene  $Q$ -Funktion ergibt transformiert [vgl. HOSEMAN (1950c)]:

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}(Q) &= R R^* = \frac{1}{v_r} |f|^2 \widehat{(Z^{1/v_r} |S|^2)} \\ &= \frac{1}{v_r^2} |f|^2 \sum_h |S(b - b_h)|^2. \end{aligned} \quad (58)$$

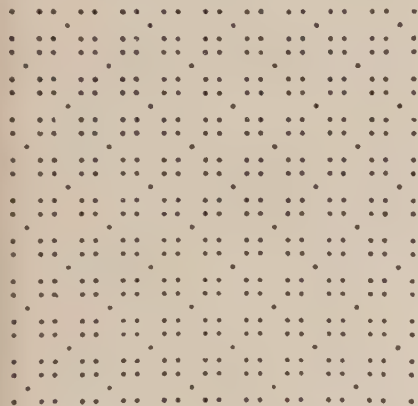
Im Bereich des Gestaltfaktors  $|S(b - b_h)|^2$  um den reziproken Gitterpunkt  $b_h$  ändert sich in (58) also der Strukturfaktor  $|f|^2$ , der ja nach (55) eine

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten findet man bei HOSEMAN-BAGCHI (1953d).

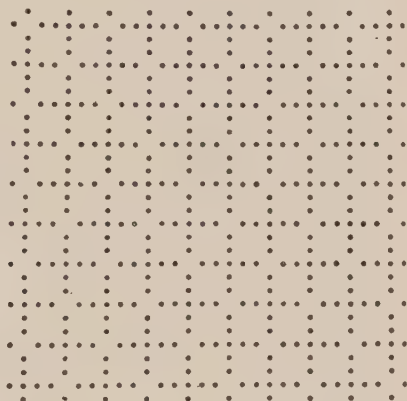
kontinuierliche Ortsfunktion im Fourierraum darstellt. Diese seine Änderung ist um so merklicher, je ausgedehnter der Gestaltfaktor, je kleiner also der Kristall ist. Es liegt damit in (58) das Reflexmaximum dann nicht mehr genau an der Stelle  $b = b_h$  des reziproken Gitters.

Zur Berechnung dieser Reflexverschiebung entwickelt man  $|f|^2$  um  $b = b_h$  in eine TAYLORSche Reihe. Ist Grad  $|f|^2$  der Gradient des Strukturfaktors im FOURIER-Raum, so gilt

$$|f(b)|^2 = |f(b_h)|^2 + [b - b_h, \text{Grad } |f(b_h)|^2] + \dots, \quad (59)$$



15 a



15 b

Abb. 15. Reflexverschiebung der Beugungsbilder der homometrischen Strukturen I und II nach C. HERMANN, aufgenommen mit monochromatischem Licht  $\lambda = 5460$  ÅE.

a) Negativ des benutzten Diaphragmas der Struktur I, Vergrößerung 8fach linear.

b) Negativ des benutzten Diaphragmas der Struktur II, Vergrößerung 8fach linear.

Aus äußeren Gründen sind in Abb. 15 b die Punktatome etwas größer als in Abb. 15 a. Deshalb hat in den Abb. 15 d und f der Atomfaktor schon bei kleinerem Beugungswinkel sein erstes Nebenmaximum. Von diesen Unterschieden muß man absehen.

wobei die weiteren Summanden um so eher vernachlässigbar sind, je ausgedehnter der Kristall ist. Der zweite Summand von (59), eingesetzt in (58), ergibt nach einfacher Umformung

$$\begin{aligned} \frac{1}{v_r^2} \sum_h [b - b_h, \text{Grad } |f(b_h)|^2] |S(b - b_h)|^2 = \\ = \frac{1}{v_r} [\text{Grad } |f(b)|^2 \cdot Z^{1/v_r}] [b] |S(b)|^2. \end{aligned} \quad (60)$$

Seine Inverstransformierte läßt sich mittels des Faltungstheorems (6) berechnen, wenn man folgende Identitäten physikalisch beobachtbarer Funktionen beachtet<sup>1)</sup>.

$$\mathfrak{F}^{-1}(\text{Grad } |f|^2) = -2\pi i x Q_0$$

$$\mathfrak{F}^{-1}(b |S|^2) = \frac{\text{grad } \left( \frac{2}{s} \right)}{2\pi i}. \quad (61)$$

<sup>1)</sup> Näheres hierzu vgl. auch HOSEMANN-BAGCHI (1953a, 1954a).

Also folgt für die Inverstransformierte von (60) unter Beachtung von (48)

$$-\frac{\text{grad } \frac{2}{s}}{v_r} [z^1(x Q_0)] = -\frac{1}{v_r} \sum_p^8 (\text{grad } \frac{2}{s}, x - x_p) Q_0(x - x_p) \quad (62)$$

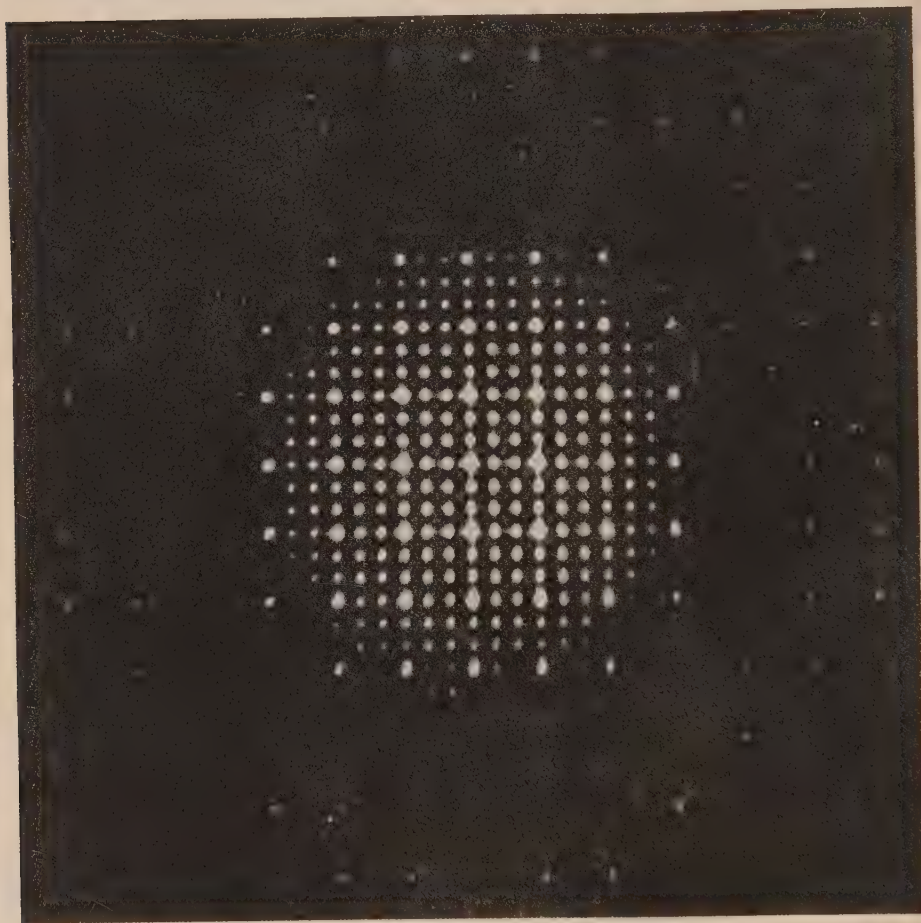


Abb. 15 c) Beugungsbild von Struktur I, 25 Zellen.

und für diejenige des ersten Summanden von (59) in (58) unter Beachtung von (48):

$$\frac{2}{s} (z^1 Q_0) = \frac{2}{s} \sum_p^8 Q_0(x - x_p). \quad (63)$$

Addiert man nun (62) und (63), so erhält man die ersten beiden Summanden einer TAYLORSchen Entwicklung für  $Q(x)$ :

$$Q(x) = \frac{1}{v_r} \sum_p \frac{s^2}{s} (x) - (x - x_p, \text{grad } \frac{s^2}{s}) Q_0(x - x_p) \sim \\ \sim \frac{1}{v_r} \sum_p \frac{s^2}{s} (x_p) Q_0(x - x_p). \quad (64)$$

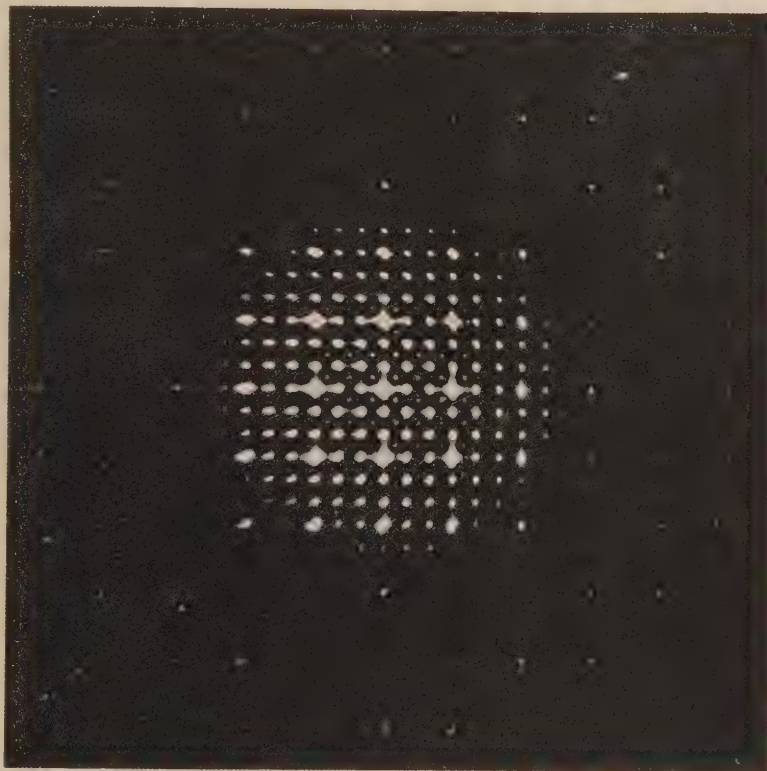


Abb. 15d) Beugungsbild von Struktur II, 25 Zellen. Der Untergrundeffect macht sich in Form dunkler diagonal verlaufender Streifen bemerkbar, die in 15c nicht zu sehen sind.

Damit ist als Näherung ersten Grades allein durch die Berücksichtigung des Gradienten des Strukturfaktors in jedem Kristallreflex die Dachziegelstruktur (32) der  $Q$ -Funktion gewonnen, die wie man weiß zur Separation (52) der  $Q_0$ -Funktion notwendig und ausreichend ist.

Wie ein Blick auf (58) lehrt, verschiebt sich das Maximum eines Reflexes aus der Lage  $b_h$  seines reziproken Gitterpunktes um so stärker, je breiter der Gestaltfaktor und je größer der Gradient des Strukturfaktors ist<sup>1)</sup>. WALLNER

<sup>1)</sup> Die exakte Gleichung für die Größe dieser Reflexverschiebung findet man bei HOSE-MANN-BAGCHI (1953c). In sie geht lediglich noch eine Art GUINIERSche Näherung des Gestaltfaktors, formuliert durch einen Gestalttensor, ein.

(1948) hat wohl als erster auf derartige Reflexverschiebungen hingewiesen, die er an den Basisreflexen von Polyurethanen beobachtete. Vor allem bei hochdispersen und submikrokristallinen Stoffen wird man diese Verschiebung am ehesten beobachten können. Da zur exakten Berechnung der Struktur-faktoren aus den Reflexintegralintensitäten ohnehin zur Vermeidung unkontrollierbarer Primärentinktionseffekte die Forderung nach hoch-



Abb. 15 e) Beugungsbild von Struktur I, 9 Zellen.

dispersen Präparaten geäußert wird<sup>1)</sup>, so liegt die hier gestellte Forderung an die Präparatbeschaffenheit nicht außerhalb des Rahmens des Üblichen. Doch bleibt natürlich abzuwarten, in welchen Fällen wirklich praktische Ergebnisse zu erhoffen sind.

Zur praktischen Demonstration derartiger Reflexverschiebungen stellten wir Diaphragmen aus je  $5 \times 5$  Gitterzellen der HERMANNSchen Strukturen I

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch die sorgfältigen Messungen von WÖLFEL (1952) an NaCl-Kristalliten und kolloiden NaCl-Pulvern.

und II her (vgl. Abb. 12e, f), die mit monochromatischem Licht durchstrahlt wurden<sup>1)</sup>. Abb. 15a, b zeigen die Negative der beiden Diaphragmen in 8facher Vergrößerung, Abb. 15c, d die gewonnenen Beugungsbilder, Abb. 15e, f die Beugungsbilder von nur je neun Zellen. Deutlich sieht man

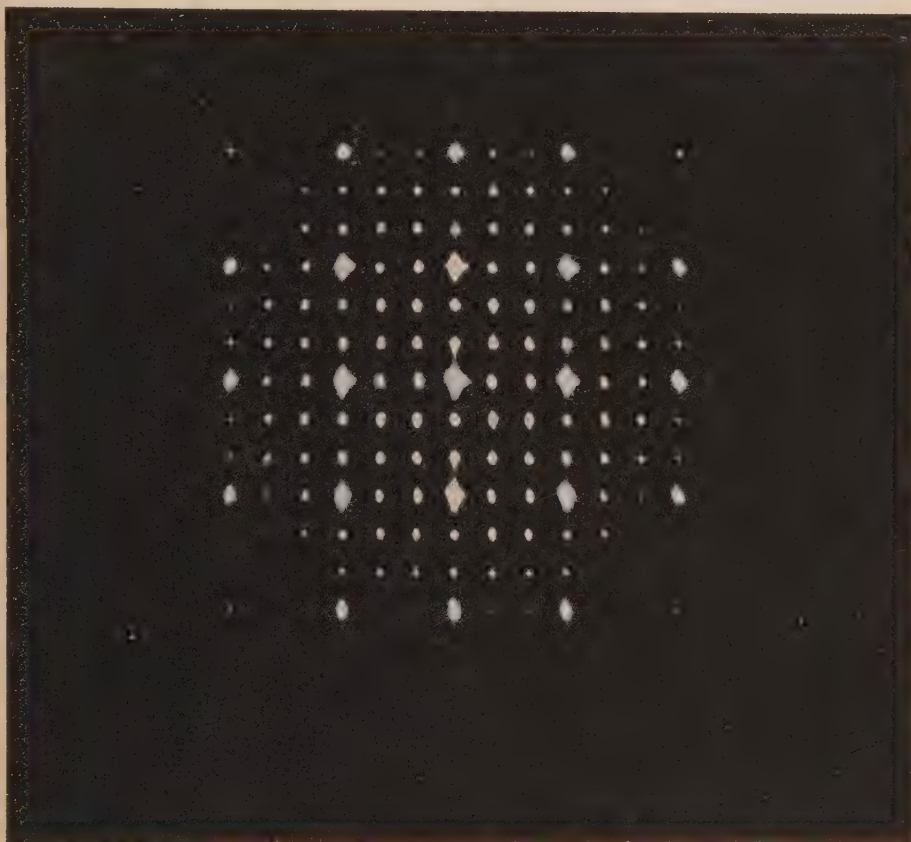


Abb. 15 f) Beugungsbild von Struktur II, 9 Zellen.

Besonders deutlich erkennt man die relative Reflexverschiebung, wenn man die Abbildungen unter einem kleinen Neigungswinkel betrachtet und in Richtung der Reflexreihen entlangvisiert. In 15f erkennt man, wie alle den Hauptreflexen benachbarten Reflexe auf diese hin verschoben sind und „aus der Reihe tanzen“. In 15e dagegen sind die analogen Nachbarreflexe von den Hauptreflexen weggerückt, allerdings nicht so stark, wie im anderen Falle (in Übereinstimmung mit der Theorie.)

zwischen beiden homometrischen Strukturen den folgenden Unterschied: Bei Struktur II sind die Reflexe 20, 02, 20, 02 etwas auf den Reflex 00 hingeschoben. Ebenso sammeln die starken Reflexe 60, 66, 06 usw. je weitere vier Nachbarreflexe um sich. Bei Struktur I dagegen ist im umgekehrten

<sup>1)</sup> Herr Dipl.-Ing. H. BONART und Dipl.-Ing. D. JOERCHER haben die Diaphragmen hergestellt und die Beugungsversuche durchgeführt.

Sinne eine Abstoßung dieser Reflexe von ihrem zentralen Reflex 00, 06, 66 usw. festzustellen. Die Ergebnisse stehen in völliger Übereinstimmung mit der Rechnung, insbesondere weisen alle übrigen Reflexe keinerlei Verschiebungen auf, da in ihren reziproken Gitterpunkten der Gradient des Strukturfaktors verschwindet bzw. bei beiden Strukturen derselbe ist. — Besonders deutlich erscheint die relative Reflexverschiebung, wenn man die Abb. 15e und f unter einem kleinen Neigungswinkel betrachtet und in Richtung der einzelnen Reflexreihen entlangvisiert. In Abb. 15c, d sind die Verschiebungen der größeren Zellenzahl wegen geringer. Jedoch steigert die größere Gesamtintensität den Untergrundeffekt: In Abb. 15d erkennt man in diagonalen Richtung verlaufende schwarze Streifen, die in Abb. 15c fehlen. Die unterschiedliche Größe der Bereiche, innerhalb deren Reflexe von Modell I und Modell II liegen, hat seine Ursache darin, daß die Löcher von I bei sonst gleichen Abständen kleiner sind als die von II. Die Lochgröße bestimmt ja im vorliegenden Falle den „Atomformfaktor“: Sein Hauptmaximum — das ist der gesamte zentrale Bereich, innerhalb dessen Reflexe erscheinen — ist in Abb. 15c und 15e der kleineren Löcher wegen breiter als in Abb. 15d und 15f. Einmal erkennt man etwa  $7 \times 7$ , das andere Mal nur  $5 \times 5$  Hauptreflexe. Entsprechend ist das erste Nebenmaximum des Atomformfaktors — das ist der äußere Ring, innerhalb dessen Reflexe liegen — in Abb. 15c weiter vom Zentrum entfernt als in 15d. — Die Abb. 15e und f geben nur die Reflexe in den Hauptmaximis wieder.

### IX. Ersatz der FOURIER-Synthese durch Faltungsintegrale. Elimination des Abbrucheffektes

Selbst wenn das Phasenproblem gelöst sein sollte, so zeigt die FOURIER-Synthese von Kristallen in vielen Fällen noch die folgenden schwerwiegenden Nachteile:

a) Beobachtbar sind grundsätzlich nur Reflexe, die innerhalb der EWALD-schen Ausbreitungskugel liegen. Nach (34) folgt als notwendige und hinreichende Bedingung für die Beobachtbarkeit eines Reflexes (vgl. auch 56):

$$|b_h| \leq 2/\lambda \quad \text{d. h.} \quad |h| \leq H. \quad (65)$$

Dabei ist 
$$H \sim \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3 v_r \quad (66)$$

die Maximalzahl der zur Beobachtung gelangenden Reflexe.

b) Will man nach irgendeinem Extrapolationsverfahren die Strukturfaktoren außerhalb des durch (65) und (66) gegebenen Bereiches gleichfalls abschätzen und in Rechnung stellen, so hat man bei Anwendung der FOURIER-Synthese oft Hunderte von weiteren FOURIER-Summanden in die Rechnung mit einzubeziehen. Hierdurch entstehen neben großen rechnerischen Schwierigkeiten oftmals schwer abschätzbare Gesamtungenauigkeiten, ganz abgesehen davon, daß die Art der Extrapolation sehr willkürlich ist.

Die folgende Methode<sup>1)</sup> verspricht in vielen Fällen Abhilfe: Die FOURIER-Synthese liefert für den unbegrenzt großen Kristall aus (57):

$$\varrho_{\infty}(x) = \frac{1}{v_r} \sum_h^{\infty} f(b_h) e^{2\pi i(b_h x)}. \quad (67)$$

Werden nur die beobachtbaren Reflexe berücksichtigt, so ergibt sich aus (65) und (66) ein fehlerhaftes, durch den sogenannten „Abbrucheffekt“ verfälschtes  $\varrho_{\text{Abb}}$ :

$$\varrho_{\text{Abb}}(x) = \frac{1}{v_r} \sum_h^H f(b_h) e^{2\pi i(b_h x)}. \quad (68)$$

Setzt man statt dessen aber das Fourierintegral (57) ein, so erhält man statt (67)

$$\begin{aligned} \varrho_{\infty}(x) &= \mathfrak{F}^{-1} f'(b) Z^{1/v_r} = \\ &= \int f' Z^{1/v_r} e^{2\pi i(bx)} dv_b. \end{aligned} \quad (69)$$

Dabei ist  $f'(b)$  eine in beliebiger Weise zwischen den einzelnen beobachteten Reflexen intrapolierte stetige oder unstetige Ortsfunktion im FOURIER-Raum, die nur an den Stellen  $b_h$  der Reflexe den experimentell beobachteten Werten entsprechen muß

$$f'(b) = f(b_h) \text{ für } b = b_h. \quad (70)$$

Die Inverstransformierte von  $f' Z^{1/v_r}$  ist nämlich nach dem Faltungstheorem

$$\begin{aligned} \text{mit } \mathfrak{F}^{-1}(f' Z^{1/v_r}) &= \widehat{\varrho'} z^1 \\ \mathfrak{F}^{-1}(f') &= \varrho'(x). \end{aligned} \quad (71)$$

Und dieses Faltungsprodukt ist, wie man leicht beweisen kann, völlig unabhängig von dem speziell intrapolierten  $f'$ ; sofern nur für alle Reflexe (70) erfüllt ist. Die unhandliche FOURIER-Summe (67) bzw. (68) ist nun ersetzt durch ein oft recht leicht zu handhabendes Faltungsintegral (71), durch das sich darüber hinaus der Abbrucheffekt vor allem in seiner Auswirkung auf die Elektronendichteverteilung in den äußeren Atomschalen praktisch völlig vernachlässigen läßt, wobei zugleich die Rechenarbeit auf ein Minimum reduziert wird. Ein einfaches Beispiel möge dies erläutern<sup>2)</sup>:

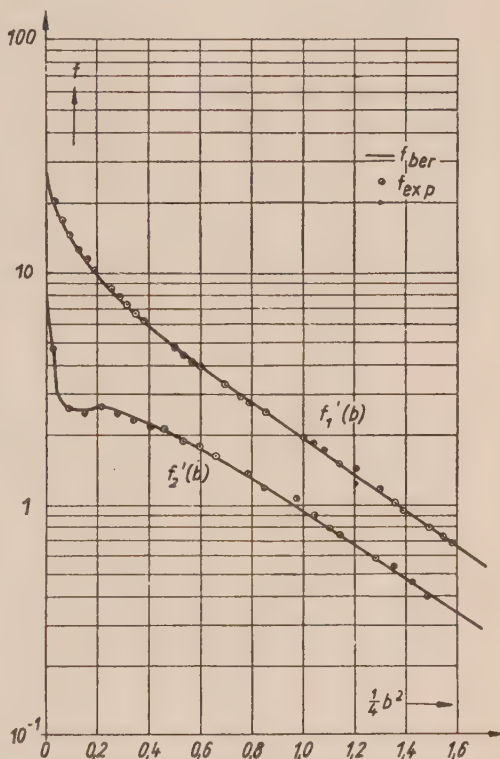


Abb. 16. Die Teilstrukturamplituden von NaCl [vgl. Gleichung (70) und (72)].  
 0 0 0 0 Meßwerte nach WÖLFEL (1952).  
 — Intra- und Extrapolationskurven  
 nach Gleichung (72) und Tabelle 3.  
 Abszisse in  $\frac{1}{4} b^2$ .

<sup>1)</sup> Näheres hierzu vgl. HOSEMAN-BAGCHI (1953d).

<sup>2)</sup> Es wird an anderer Stelle gezeigt werden, daß dieses Verfahren auch auf kompliziertere Strukturen anwendbar ist, wo darüber hinaus sogar in gewissen Fällen das Phasenproblem auch mittels einer Faltungswurzel zu lösen ist.

In Abb. 16 sind die von WÖLFEL (1952) an NaCl gemessenen und auf Extinktion korrigierten Strukturamplituden logarithmisch als Funktion von  $b^2$  durch kleine Kreise markiert und mittels der ausgezogenen Linien intrapoliert, die die folgende Form haben:

$$f'_r(b) = \sum_{m=1}^M A_m \pi^{3/2} c_m^{-3} e^{-\pi^2 (c_m^2 b^2)}. \quad (72)$$

Es handelt sich also um eine Summe aus  $M$  verschiedenen gewichteten und verschieden breiten zu  $b = 0$  konzentrischen GAUSSschen Glockenkurven. Im Fall des NaCl treten zwei derartige „Teilstrukturamplituden“  $f'_1$  und  $f'_2$  auf, die sich durch insgesamt zehn Parameter  $A_m, c_m$  beschreiben lassen (vgl. Tabelle 3) und, wie man aus Abb. 16 ersieht, fast alle Reflexe außerordentlich gut wiedergeben<sup>1)</sup>. Außerhalb des Bereiches  $b^2/4 = 0,6 \text{ AE}^{-2}$  verlaufen diese Kurven linear weiter. Transformiert man nun (72) entsprechend (71) zurück, so erhält man als „Hilfselektronenverteilungen“:

$$\varrho'_{\text{Cl}^-} = \mathfrak{F}^{-1} \frac{f'_1 + f'_2}{2}; \quad \varrho'_{\text{Na}^+} = \mathfrak{F}^{-1} \frac{f'_1 - f'_2}{2}, \quad (73)$$

die sich um die Gitterpunkte (000), (a 0 0), (0 a 0), (0 0 a),  $\left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0\right)$ ,  $\left(\frac{a}{2} 0 \frac{a}{2}\right)$ ,  $\left(0 \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right)$  bzw.  $\left(\frac{a}{2} 0 0\right)$ ,  $\left(0 \frac{a}{2} 0\right)$ ,  $\left(0 0 \frac{a}{2}\right)$ ,  $\left(\frac{a}{2} \frac{a}{2} \frac{a}{2}\right)$  usw. entfalten [ $a = 5,618 \text{ AE}$  ist die Kantenlänge einer Gitterzelle] und die Form haben

$$\varrho'_{\text{Cl}^-} = \sum_{m=1}^3 A_m e^{-(x/c_m)^2}; \quad \varrho'_{\text{Na}^+} = \sum_{n=1}^2 A_n e^{-(x/c_n)^2}. \quad (74)$$

Die folgende Tabelle gibt die Größe der einzelnen Parameterwerte<sup>2)</sup>.

Tabelle 3.  
Parameterwerte für Gleichung (75).

m bzw. n	$A_n, A_m \text{ (El/AE}^3\text{)}$	$c_n, c_m \text{ (AE)}$
1	157 $\pm$ 8	0,21 $\pm$ 0,002
$\varrho'_{\text{Cl}^-}$ 2	4,9 $\pm$ 0,8	0,46 $\pm$ 0,02
3	1,8 $\pm$ 0,2	0,89 $\pm$ 0,02
1	57 $\pm$ 3	0,220 $\pm$ 0,003
$\varrho'_{\text{Na}^+}$ 2	13,2 $\pm$ 0,6	0,449 $\pm$ 0,006

Die  $\varrho'_r$ -Verteilungen entsprechen insofern noch nicht ganz genau den Elektronendichteverteilungen der beiden Ionenarten, als sie sich ein wenig

<sup>1)</sup> Die Diskussion der  $\Delta f'_r$ -Werte, die die Differenz zwischen Meßresultat (0 0 0) und intrapolierte Kurve (—) in Abb. 16 darstellen, erfolgt in einer späteren Untersuchung genau.

<sup>2)</sup> Zwei von uns haben die gesamte Auswertung in kaum drei Tagen durchgeführt.

überlappen und darum — allerdings sehr geringe — Beiträge zu den Verteilungen in den Nachbarionen beisteuern. Durch Gleichung (71) werden all diese Teilbeträge im physikalischen Raum für jeden Ort  $x$  addiert („Sammelaktion“).

Abb. 17 zeigt die aus (73) bis (74) und Tabelle 3 berechnete Gesamt-Elektronendichteverteilung (nicht Projektion.) längs der Zellenkante (100), Abb. 18 die Elektronendichteverteilung längs der Ebene (100) in Form von Niveaulinien mit eingetragenen Fehlergrenzen. In Abb. 19 ist das mittlere Gebiet von Abb. 17 zwischen zwei benachbarten Ionen nochmals in stark vergrößertem Maßstab wiedergegeben und mit einer anderen, nach (68) berech-

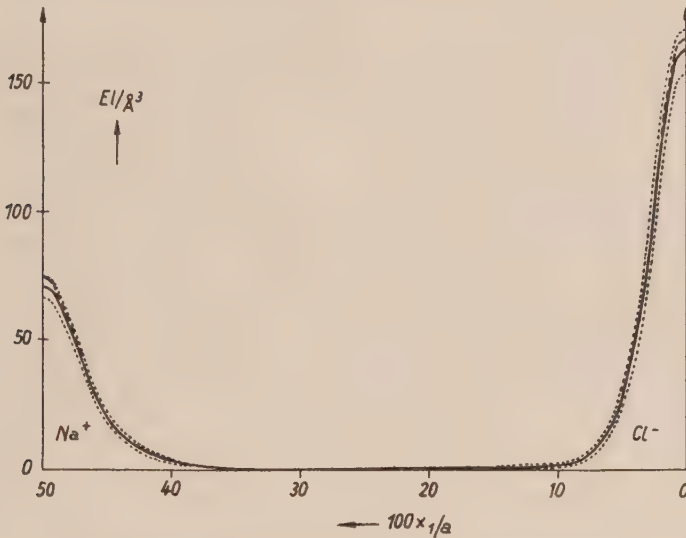


Abb. 17. Elektronendichteverteilung von NaCl längs der Achse (100), nach Gleichung (73) bis (75) berechnet.

— — — — — entspricht den ausgezogenen Kurven in Abb. 16.

..... Fehlergrenzen dazu (vgl. Tabelle 3)

- - - - - Extrapolationskurve nach HARTREE-WÖLFEL.

neten und darum mit einem Abbrucheffect behafteten Verteilung verglichen. Die Einflüsse des Abbrucheffectes sind also selbst bei Benutzung von Mo-K-Strahlung um Größenordnungen stärker als das Studienobjekt selbst, die gesuchte Valenzelektronenverteilung. Im Besitz nur des Verfahrens der FOURIER-Reihensynthese wird man darum kaum zu überzeugenden Resultaten kommen können. Übersichtsmaßig wurde auch die Abweichung  $\Delta f'$  ( $b_h$ ) von den ausgezogenen Linien der Abb. 17 in Form einer Korrektur-FOURIER-Reihe in Rechnung gestellt. Es ändert sich dadurch an dem Niveaulinienverlauf merklich nur etwas für die Niveaulinien unterhalb  $0,03 \text{ El}/\text{Å}^3$ .

Erwähnenswert ist weiterhin, daß sich die mühselige Einzelaufzeichnung von Niveauliniendiagrammen erübrigt, da in (74) und Tabelle 3 sämtliche Strukturparameter enthalten sind. Durch diese ist die gesamte Struktur des NaCl bei Zimmertemperatur festgelegt, wodurch sich beispielsweise die Arbeit in Tabellierwerken ganz wesentlich reduzieren läßt. Interessant ist weiter-

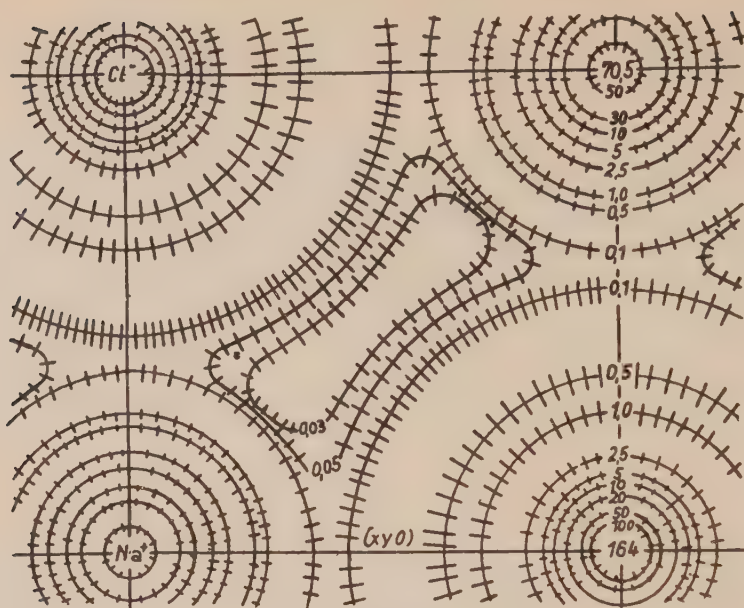


Abb. 18. Elektronendichteverteilung von NaCl in der Ebene (xy0) (keine Elektronendichte-Projektion).  
 ——— entspricht den ausgezogenen Kurven in Abb. 16 und 17 und den Mittelwerten in Tabelle 3.  
 // // // Fehlerbereich, etwa doppelt so groß wie nach den Fehlergrößen der Tabelle 3.  
 Man beachte, daß für Schichtlinien unterhalb  $0,2 E/AE^3$  Abweichungen von der Kugelsymmetrie auftreten.

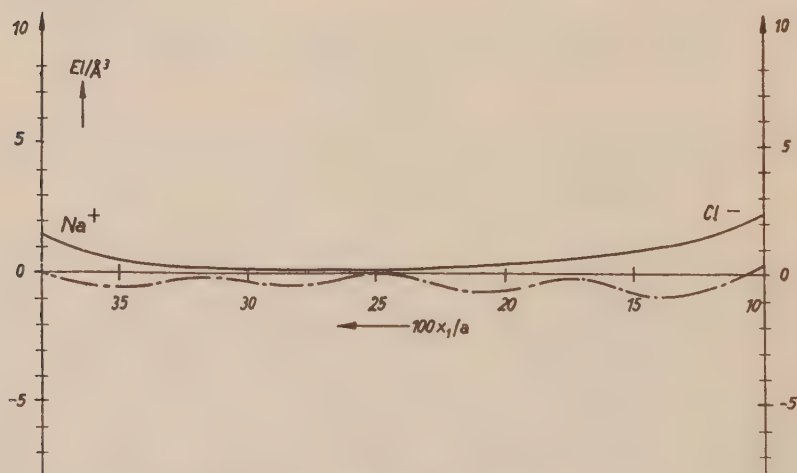


Abb. 19. Abbrucheffect in NaCl längs der Achse (100), falls alle Reflexe mit  $|b| \geq 2,5 AE^{-3}$  vernachlässigt werden.  
 ——— wie in Abb. 17, nur entsprechend in beiden Ordinaten vergrößert. Die dortigen Fehlerkurven . . . und - - - - - weichen in dieser Darstellung nicht merklich von ——— ab.  
 - - - - - Abbrucheffect nach Gleichung 68.  
 Man beachte, daß in - - - - - negative Elektronendichten auftreten, die sich längs der Achse (100) selbst im Mittel nicht zu Null kompensieren, während die Kurve ——— ohne jedes Tastens stets im Positiven bleibt.

hin, daß die Art der Extrapolation der ausgezogenen Kurven in Abb. 17, ob linear oder nach HARTREE unter Einbeziehung des DEBYEschen Temperaturfaktors, ohne Einfluß ist auf die Elektronendichteverteilung im Gebiet  $0,15 \leq x_1/a \leq 0,35$  zwischen zwei benachbarten Ionen. Man gewinnt damit eine sichere Ausgangsbasis, etwas über die Art der Valenzbindungen usw. aus Strukturanalysen auszusagen.

### **X. Schlußbetrachtungen über vier Hauptgebiete der Strukturforschung, auf denen durch die systematische Anwendung von Faltungsoperationen ein Fortschritt zu erwarten ist**

Wenngleich das in den vorangegangenen Abschnitten zusammengetragene Material in manchem noch ergänzungsbedürftig ist, so läßt sich doch schon jetzt zum Teil wenigstens überblicken, in welcher Weise und bei welchen Aufgaben die Anwendung der Faltungsoperationen für die Röntgenstrukturanalyse fruchtbar werden kann:

- a) Auswertungen, die unter Benutzung zeichenscharfer Streukammern gewisse Beugungseffekte des begrenzten Kristalles wie Reflexverschiebungen mit in Rechnung stellen.
- b) Auswertungen, die wie bisher nur auf den Reflexintegralintensitäten beruhen, aber die FOURIER-Reihen durch Faltungsintegrale ersetzen.
- c) Auswertungen parakristalliner, flüssiger und amorpher Systeme.
- d) Quantitative Berücksichtigung der Zeichenunschärfe, Polychromasie und mechanischen Toleranzen der Feinstrukturapparate einschließlich einer Gesamtfehlerdiskussion der Auswertungsmethode.

Zu a).

Apparativ sind Verbesserungen an den Streukammern, soweit sie im allgemeinen in Gebrauch sind, unumgänglich nötig. Beispielsweise muß die Gesamtzeichenschärfe und Reflexlagenvermessung verbessert werden und dies um so mehr, aus je mehr Gitterzellen der zu analysierende Kristall besteht<sup>1)</sup>. Ist es auf diese Weise möglich, gewisse Feinheiten der Dachziegelstruktur aus  $J(b)$  mittels einer FOURIER-Inverstransformation zu erfassen, die beispielsweise auch den Gradienten des Strukturfaktors mit berücksichtigt, so besteht nach Tabelle 1 die Möglichkeit, entweder von  $Q$  nach  $\varrho$  direkt zu gehen oder besser von  $Q$  über  $Q_0$  nach  $\varrho_0$ . In letzterem Fall ist die Anwendung des Faltungspolynoms (45) auf  $Q_0$  immer möglich, wenn  $\varrho_0$  ein Symmetrie-

<sup>1)</sup> Die Entwicklungsarbeit am Elektronenmikroskop ist in gewisser Weise gegenläufig zu der an den Feinstrukturapparaten: Während man dort versucht, durch Verbesserung der Linsenfehler das Auflösungsvermögen aus der Gegend von etwa 20 AE (wo es heute etwa liegt) auf kleinere Werte herabzudrücken, hat man hier die Aufgabe, durch Verbesserung der Zeichenschärfe, Monochromasie usw. die Auflösungsgrenze von 200 AE (wie sie heute im Durchschnitt bei den Streuanordnungen realisiert ist) auf weit größere Linearausdehnungen der Kristallite hinaufzusetzen, derart also, daß die zu untersuchenden Kristallite dann nicht mehr in bezug auf das Beugungsgerät wie solche von unmeßbar großer Ausdehnung wirken.

oder Antisymmetriezentrum hat, gleichgültig, welches im Speziellen die Gestalt der Kristallite ist.

Zu b).

Apparativ sind Verbesserungen nur insofern notwendig, als die relativen Reflexintegralintensitäten mit erhöhter Präzision zu messen sind. Die Auswertung geht dann entweder über die PATTERSON-Funktion oder über Faltungsoperationen, wie sie in Abschnitt IX skizziert wurden. Dadurch kann in vielen praktischen Fällen die Rechenarbeit gegenüber der FOURIER-Synthese wesentlich herabgesetzt und der Abbrucheffekt zumindest in den äußeren Elektronenschalen eliminiert werden. Da hierbei aber die Dachziegelstruktur der  $Q$ -Funktion verlorengegangen ist, so ist eine Eindeutigkeit im strengen Sinne wie bei den Verfahren nach a) nicht mehr zu erwarten. Doch wird man gewisse Zusatzhypothesen finden, durch die diese Eindeutigkeit in vielen Fällen prüfbar realisiert werden kann.

Zu c).

Die  $Q$ -Funktion parakristalliner Substanzen wurde im Vorangegangenen überhaupt noch nicht besprochen. Durch ihr Studium werden eine Reihe von Unklarheiten, die heute vor allem noch über die Natur der Kleinwinkelstreuung und der Flüssigkeitsinterferenzen bestehen, beseitigt und insbesondere die Fehlerangaben der Auswertung weit präziser zu finden sein, als es nach den bisherigen Verfahren möglich war [vgl. HOSEMANN (1954c)]. WASER hat neuerdings die  $Q$ -Funktion eines Molekül-gases untersucht (WASER 1953).

Zu d).

Wie schon in Abschnitt II angedeutet, bietet die Anwendung der Faltungsoperationen für die quantitative Erfassung der Abbildungsfehler einer Beugungsapparatur große Vorteile. Auf diese Weise wird überhaupt erst eine Gesamtfehlerdiskussion des gegebenen Auswertungsergebnisses rationell möglich werden, die man bei vielen Strukturanalysen heute vor allem deshalb überhaupt nicht in Angriff nehmen kann, weil die Berechnung des wahrscheinlichen Auswertungsergebnisses allein schon eine außerordentliche Mühe und Zeit beansprucht.

Zusammenfassend darf man sich also erhoffen, daß eine Röntgenstrukturanalyse allein aus den Daten des Beugungsversuches, gegebenenfalls auch unter Hinzuziehung einiger durchsichtiger, leicht nachprüfbarer Zusatzhypothesen mit Angabe des Fehlerbereiches der gefundenen Elektronendichteverteilung ein Ziel ist, das eines Tages mit Hilfe der Faltungsoperationen weit leichter als ohne sie erreicht werden kann.

Berlin-Dahlem, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

**Literatur**

- BRAGG, W. L., *Nature* **154**, 81, 1944.
- BRILL, G., GRIMM, H. G., HERMANN, C., u. PETERS, Cl., *Ann. Phys.* **34**, 393, 1939.
- CLASTRE, J., u. GAY, R., *C. R. Acad. Sci* **230**, 1876, 1950.
- DOETSCH, G., *Theorie u. Anwendung der Laplace-Transformation*, (Springer) 1937.
- DOETSCH, G., *Handbuch der Laplace-Transformation I*, Basel (Birkhäuser) 1950.
- DUMOND, I. W. M., *Phys. Rev.* **72**, 83, 1947.
- EWALD, P. P., *Proc. Phys. Soc.* **52**, 167, 1940.
- FRIEDRICH, W., KNIPPING, P., u. LAUE, M., *Sitz.-Ber. der bayer. Akad.* **303**, 363, 1912.
- HAUPTMAN, H., u. KARLE, J., *Phys. Rev.* **77**, 491, 1950.
- HOSEMAN, R., *Zs. Phys.* **127**, 16, 1950a.
- HOSEMAN, R., *Zs. Phys.* **128**, 1, 1950b.
- HOSEMAN, R., *Zs. Phys.* **128**, 465, 1950c.
- HOSEMAN, R., *Erg. ex. Naturw.* **24**, 142, 1951a.
- HOSEMAN, R., *Zur Struktur und Materie der Festkörper*, Springer, 1951b.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Act. Cryst.* **5**, 612, 1952a.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Act. Cryst.* **5**, 749, 1952b.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Zs. Phys.* **135**, 50, 1953a.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Act. Cryst.* **6**, 318, 1953b.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Act. Cryst.* **6**, 404, 1953c.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Nature* **171**, 785, 1953d.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Zs. Phys.* **137**, 1, 1954a.
- HOSEMAN, R., u. BAGCHI, S. N., *Act. Cryst.* **7**, 237, 1954b.
- HOSEMAN, R., *Zs. El. Chem.* **58**, 271, 1954c.
- KRATKY, O., POROD, G., u. KAHOVEC, L., *Zs. El. Chem.* **55**, 53, 1951.
- LAUE M., v., *Zs. Phys.* **72**, 472, 1931.
- MEYER-EPPLER, *Ann. Phys.* **41**, 261, 1942.
- MEYER-EPPLER, *Optik* **1**, 465, 1946.
- MEYER-EPPLER, *Archiv d. Elektr. Übertr.* **2**, 1, 1948.
- PATTERSON, A. L., *Zs. Kristallog.* **90**, 517, 1935.
- PATTERSON, A. L., *Nature Lond.* **143**, 939, 1939.
- PATTERSON, A. L., *Phys. Rev.* **65**, 195, 1944.
- SCHWARTZ, L., *Ann. des Télécommunications* **3**, 135, 1948.
- STOKES, A. R., u. WILSON, A. J. C., *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **38**, 313, 1942.
- WALLNER, L. G., *Mon.-Hefte Chem.* **79**, 280, 1948.
- WASER, I., *Rev. Mod. Phys.* **25**, 671, 1953.
- WÖLFEL, A., *Die Bestimmung der Elektronenverteilung in NaCl auf Grund absoluter Intensitätsmessungen von Röntgenstrahlen*. Diss. Darmstadt 1952.
- WRINCH, D. M., *Phil. Mag.* **27**, 98, 1939.

## **Die Verwendung radioaktiver Isotope in der analytischen Chemie<sup>1)</sup>**

Von N. B. NEUMANN und W. B. MILLER

Neben ihrer umfassenden Verwendung in der Industrie, der Biologie, der Medizin, der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie werden die radioaktiven Isotope auch in der analytischen Chemie häufig zur Durchführung von Serienanalysen und zur Lösung einer Anzahl von Problemen der wissenschaftlichen Forschungsarbeit benutzt. Im folgenden wollen wir die Hauptverwendungsmöglichkeiten der radioaktiven Isotope in der analytischen Chemie kurz skizzieren; dabei unterteilen wir unseren Stoff in drei Abschnitte: die physikalischen Methoden der Analyse, die chemischen Methoden der Analyse und die Verwendung der Radioisotope in der Forschungsarbeit.

### **A. Physikalische Methoden der Analyse**

In diesem Abschnitt behandeln wir diejenigen analytischen Methoden, bei denen nur physikalische Messungen benutzt und physikalische Manipulationen ohne chemische Trennung der Substanzen und ohne andere chemische Operationen durchgeführt werden.

#### **1. Nachweis von Elementen mit natürlicher Radioaktivität**

Eine große Anzahl natürlicher Elemente (Ra, Rn, U, Th usw.), die am Ende des Mendeleejewschen periodischen Systems liegen, sowie auch gewisse Elemente mit mittleren Molekulargewichten (K, Rb, Sm u. a.) besitzen natürliche Radioaktivität und zerfallen unter Aussendung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Teilchen. Mit Hilfe von Ionisationskammern, Zählrohren oder radiographischen Methoden kann man diese Elemente in der untersuchten Substanz qualitativ und in vielen Fällen auch quantitativ nachweisen. Allgemein bekannt ist der Nachweis des Radiums und des Radons an Hand der von ihnen erzeugten Ionisation (1).

In den letzten Jahren wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Kaliums mit Hilfe der Registrierung der von dem Isotop  $K^{40}$  ausgesandten  $\beta$ -Teilchen entwickelt und in die Praxis eingeführt. Dieses Isotop, das in natürlichem Kalium in einer Menge von 0,011% enthalten ist, hat eine Halb-

---

<sup>1)</sup> Gekürzte Übersetzung des in Uspechi Fiz. Nauk 50, 93, 1953 erschienenen Artikels.

wertszeit von  $1,3 \cdot 10^9$  Jahren und eine maximale Energie der  $\beta$ -Teilchen von 1,36 MeV. Wie eine Reihe von Forschern fand (2, 3), zeigen kaliumhaltige Proben bei einer Dicke von mehr als  $0,4 \text{ g/cm}^2$  eine konstante Emission, die nicht mehr von der Dicke abhängt. Hierbei ist die Zahl der Impulse der Probe in weiten Grenzen direkt proportional der Konzentration des Kaliums. Die Eichkurve zur Bestimmung des Kaliums, die in Abb. 1 dargestellt ist, ist einer Arbeit von GAUDIN (2) entnommen. Bei der Aufnahme dieser Eichkurve benutzten die Verfasser ein dünnwandiges zylindrisches Zählrohr, in dem sich ein dünnwandiges Gefäß mit dem trockenen Pulver befand, dessen Kaliumgehalt zu bestimmen war.

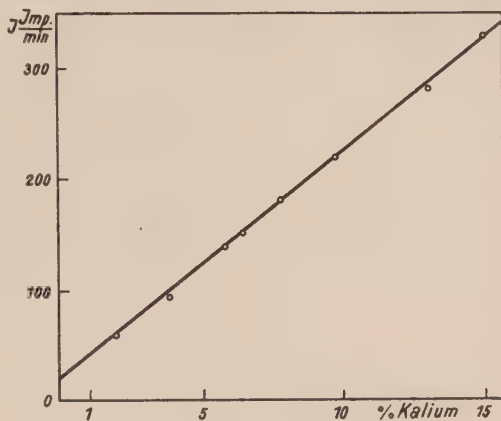
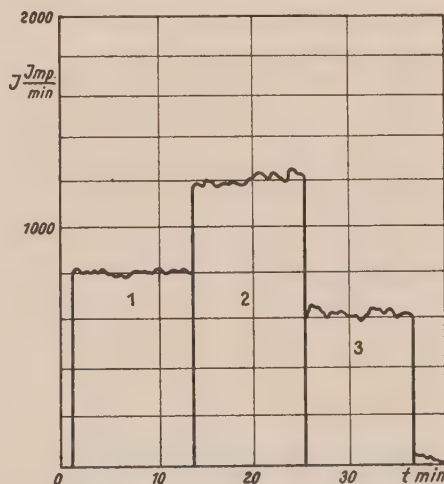


Abb. 1. Eichkurve zur Kaliumbestimmung.

Selbstverständlich war die Dicke der Kaliumschicht in diesem Fall bedeutend größer als  $0,4 \text{ g/cm}^2$ , so daß man ohne Korrektur auf Selbstabsorption auskommen konnte. Verschiedene chemisch reine Substanzen, die Kalium in verschiedenen Mengen enthalten, beispielsweise die Salze  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KMnO}_4$ , müssen natürlich verschiedene Strahlungsintensitäten aufweisen, entsprechend dem Prozentgehalt des Kaliums.

Diese Verhältnisse sind in Abb. 2 deutlich zu erkennen.

Von großer praktischer Bedeutung in der radiotechnischen Industrie ist eine qualitative Bestimmung des Thoriumgehaltes in Wolframdrähten. Eine schnelle und praktische Methode zur Bestimmung geringer Thoriumbeimischungen in Wolfram auf Grund der radioaktiven Thoriumemission entwickelte MICHALJOWA (4). Sie konstruierte ein besonderes Zählrohr mit einer Nickelanode und einer Wandstärke von weniger als  $0,1 \text{ mm}$ . Führt man das thorierte Wolfram in das Feld der Anode ein, so registriert das Zählrohr über dem Untergrund eine Anzahl von Impulsen, die proportional dem Thoriumgehalt im Wolfram ist. Der Verfasser, der diese

Abb. 2. Strahlungsintensität verschiedener Kaliumsalze: 1 —  $\text{KClO}_3$ , 2 —  $\text{KCl}$ , 3 —  $\text{KMnO}_4$ .

neue empfindliche Methodik anwandte, konnte zeigen, daß die Konzentration des Thoriums in den einzelnen Abschnitten eines Drahts, der im Mittel 1,1% Thorium enthält, in weiten Grenzen schwankt. In der nachstehend angeführten Tabelle sind eine Anzahl von Nachweisen zusammengestellt, die der Verfasser durch radiometrische Untersuchung der einzelnen Abschnitte eines 55 m langen Drahts erhielt.

Tabelle I  
Thoriumgehalt eines Wolframdrahtes

Nr. der Probe	% Thorium	Nr. der Probe	% Thorium	Nr. der Probe	% Thorium
1	1,4	7	0,4	13	1,2
2	1,0	8	2,4	14	0,8
3	0,7	9	0,8	15	0,9
4	1,2	10	0,3	16	2,7
5	1,0	11	1,5	17	1,3
6	1,1	12	1,0	18	1,2

Natürliche Radioaktivität läßt sich, wie oben gesagt, auch mit Hilfe radiographischer Methoden nachweisen. Eine solche Methode zum Nachweis eines geringen Radiumgehaltes — größenordnungsmäßig  $10^{-11}$  g — in Pflanzen wurde kürzlich von DROBKOW entwickelt (5). Diese Methode besteht darin, daß man die radiumhaltigen Pflanzenteile auf die lichtempfindliche Schicht von Photoplatten drückt. Nach einer entsprechenden Belichtungszeit wird die Platte entwickelt, wobei ihre Schwärzung dort am größten ist, wo die größten Radiumkonzentrationen herrschen.

DROBKOW züchtete Klee, Erbsen und andere Pflanzen in Wasserkulturen, wobei die Nährlösung Radiumspuren enthielt<sup>1)</sup>. Durch Photometrierung der Schwärzung der Negative, die unter Normalbedingungen belichtet und entwickelt wurden, kann man, wie der Autor behauptet, eine quantitative Bestimmung des Gehalts an Radium und anderen radioaktiven Elementen in den Pflanzenteilen durchführen.

Zum Schluß dieses Abschnitts möchten wir darauf hinweisen, daß der wissenschaftliche Mitarbeiter der Moskauer Universität, W. I. SPIZYN, im Jahre 1917 als erster im großen Umfang eine Methode zur Messung der natürlichen Radioaktivität für Untersuchungen auf dem Gebiet der analytischen Chemie anwandte (6, 7).

## 2. Die Emanationsmethode

Uran, Radium, Thorium, Aktinium und eine Reihe anderer natürlich radioaktiver Elemente bilden in ihrem Zerfallsprozeß radioaktive Gase: Radon, Thoron und Aktinon. Ist in den untersuchten Proben radioaktives Gleichgewicht eingetreten, so kann man, indem man aus ihnen die oben genannten

<sup>1)</sup> Anm. d. dtsh. Red.: Im Originaltext enthaltene Radiogramme konnten aus technischen Gründen nicht mehr reproduziert werden.

Gase abtrennt und ihre Radioaktivität mit Hilfe eines  $\alpha$ -Zählers oder eines Elektrometers bestimmt, den Gehalt an Radium, Thorium und einigen anderen Elementen in den Proben ermitteln. Dieses Verfahren, das zum Nachweis natürlich radioaktiver Elemente häufig benutzt wird, bezeichnet man als Emanationsmethode.

KOLOWRAT-TSCHERWINSKI entwickelte und benutzte vor etwa 35 Jahren eine Methode zur Abscheidung des Radons aus Salzschnmelzen zur Bestimmung ihres Radiumgehalts (8).

CHLOPIN und PASWIK entwickelten bei ihren Untersuchungen über die Wanderung des Radiums eine Emanationsmethode zur Bestimmung des Radiumgehalts in wäßrigen Lösungen (9).

Sie lösten zunächst die Proben, schieden Barium und Radium als Sulfate ab und lösten das Radium durch Schmelzen des Sulfats mit Soda. Weiterhin wurde die Emanation aus dieser Lösung durch einen Luftstrom ausgewaschen und ihre Aktivität mit Hilfe eines Elektrometers bestimmt.

Eine Methode zur Bestimmung des Thoriums an Hand des Thorons wurde von BARANOW entwickelt (10).

Die Apparatur, die dieser Forscher benutzte, ist schematisch in Abb. 3 dargestellt. Die Lösung, deren Thoriumgehalt zu bestimmen ist, befindet sich in dem Kolben 1. Die Luft, die durch diese Lösung hindurchgeblasen wird, nimmt das Thoron mit sich in das Trockengefäß 2, dessen Volumen  $v_1$  ist, und in die Ionisationskammer 3 mit dem Volumen  $v_2$ . Der Strom  $I$ , gemessen mit dem Elektrometer 4, hängt mit der in der Zeiteinheit erzeugten Emanationsmenge  $E$  und der Durchflußgeschwindigkeit  $\omega$  der Luft folgendermaßen zusammen:

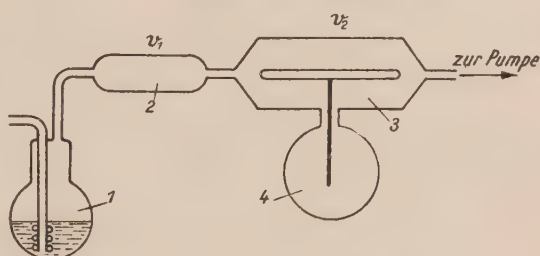


Abb. 3. Schema der Apparatur zur Bestimmung des Thoriums mit Hilfe der Emanationsmethode. 1: Kolben mit gelösten Thoriumsalzen, 2: Exsikkator, 3: Ionisationskammer, 4: Elektrometer.

$$I = kE \left( e^{-\frac{\lambda v_1}{\omega}} - e^{-\frac{\lambda (v_1 + v_2)}{\omega}} \right). \quad (1)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Zerfallskonstante und  $k$  eine Konstante, die von der Konstruktion der Apparatur abhängt.

Mißt man die Stromstärke  $I$  in Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit  $\omega$  der Luft, so erhält man eine Kurve mit einem Maximum, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist.

Durch Nullsetzen der Ableitung  $\frac{dI}{d\omega}$  findet man leicht den Wert  $\omega_{\max}$ , der dem Maximum entspricht. Durch Vorgabe des Wertes

$$\omega_{\max} = \frac{\lambda v_2}{\ln \frac{v_1 + v_2}{v_1}}, \quad (2)$$

der Durchflußgeschwindigkeit der Luft kann man für eine maximale Empfindlichkeit der Thoriumbestimmung sorgen.

HELMICK führte einen Vergleich der Nachweismethode mittels des Thorons mit einer gewichtsmäßigen Thoriumbestimmung in Monazit-Stücken durch

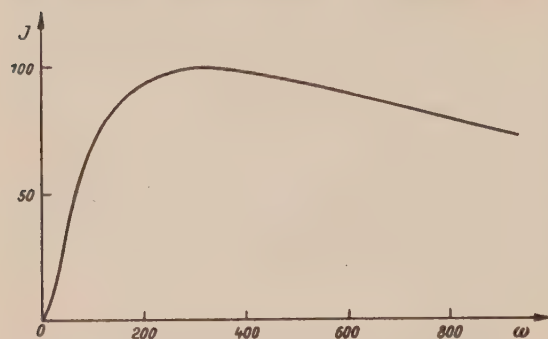


Abb. 4. Abhängigkeit des Ionisationsstromes  $I$  von der Durchfließgeschwindigkeit  $\omega$  der Luft.

(11). Es zeigte sich, daß die Diskrepanz im allgemeinen nicht größer ist als 2%, daß aber die Emanationsmethode bedeutend weniger Zeit erfordert.

Eine eingehende Beschreibung der Apparatur, die zu Bestimmungen nach der Emanationsmethode verwendet wird, findet man in dem Artikel von EVANS (12).

Mehrere Anwendungen dieser Methode sind in der Monographie von CURIE (13)

und in der kürzlich erschienenen Arbeit von BARANOW, SABORENKO und NESMEJANOW (14) geschildert.

### 3. Gleichzeitiger Nachweis zweier radioaktiver Elemente, die sich in ihrer Zerfallsenergie unterscheiden

In vielen Fällen kann man den Gehalt zweier radioaktiver Isotope in einer Probe bestimmen, falls sie stark unterschiedliche Strahlungsenergien besitzen.

Mit einem solchen Problem haben wir es bei der Bestimmung der Reaktionsprodukte des Chlors mit Neutronen zu tun. In diesem Fall entstehen bekanntlich nach den Reaktionen



die Isotope  $\text{P}^{32}$  und  $\text{S}^{35}$  mit Halbwertszeiten von 14,3 bzw. 87 Tagen. Mißt man die Gesamtaktivität mit Hilfe eines Zählrohrs mit dünnem Glimmerfensterchen, so erhält man eine Abhängigkeit der Aktivität  $I$  von der Menge der Produkte, wie sie die Kurve 1 in Abb. 5 wiedergibt.

Zum gesonderten Nachweis des Phosphors kann man die Tatsache benutzen, daß die Energie der von ihm emittierten  $\beta$ -Teilchen (1,7 MeV) viel größer ist als die Energie der  $\beta$ -Teilchen des Schwefels (0,17 MeV). Bedeckt man die zu untersuchende Probe mit einem Aluminiumblättchen von 0,1 bis 0,2 mm Dicke, so wird die Strahlung des Schwefels vollständig absorbiert, während die  $\beta$ -Teilchen des Phosphors fast zu 100% hindurchtreten. In Abb. 5 ist eine mit Verwendung dieser Abschirmung aufgenommene Eichkurve dargestellt. Natürlich kann man jetzt aus der Kurve 1 den Phosphorgehalt und aus der

Differenz zwischen den Kurven 1 und 2 den Schwefelgehalt bestimmen. Hierbei muß man allerdings Korrekturen auf Selbstabsorption, usw. anbringen.

Analog läßt sich die gleichzeitige Bestimmung der Isotope  $I^{131}$  und  $P^{32}$  in einer Probe durchführen. In diesem Fall muß man einen Schirm von einer Dicke verwenden, durch die die  $\beta$ -Teilchen des Jods (0,6 MeV) und des Phosphors (1,7 MeV) vollständig zurückgehalten und die  $\gamma$ -Strahlung des Jods praktisch vollständig durchgelassen wird. Aus dieser letzteren Strahlung bestimmt man das Jod, aus der Differenz den Phosphor.

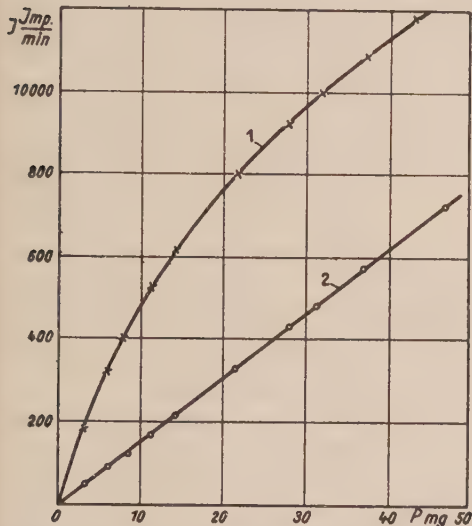


Abb. 5. Eichkurven zur Bestimmung von  $S^{35}$  und  $P^{32}$ . Kurve 1 entspricht der Gesamtaktivität von  $P^{32}$  und  $S^{35}$  zusammen, Kurve 2 der Aktivität von  $P^{32}$  allein.

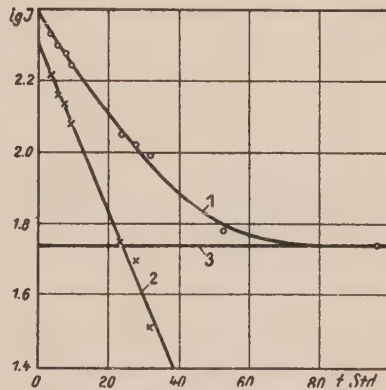


Abb. 6. Gesonderte Bestimmung von  $K^{42}$  und  $Ca^{45}$  durch Analyse der Gesamtzerfallskurve. 1: Gesamtzerfallskurve von  $Ca^{45}$  und  $K^{42}$ , 2: Zerfall des  $K^{42}$ , 3: Zerfall des  $Ca^{45}$ .

Kürzlich wurde eine Methode (15) zur gleichzeitigen Bestimmung von  $Na^{24}$  und  $K^{42}$  entwickelt; diese Isotope haben verschiedene Maximalenergien der  $\beta$ -Teilchen von 1,39 bzw. 3,58 MeV. Sie emittieren auch  $\gamma$ -Quanten verschiedener Energie. Mit Hilfe eines besonders angepaßten Schirms konnte man die angegebenen Elemente mit einer Genauigkeit von 3,5% bestimmen. Hierbei muß gesagt werden, daß die äußerst schwierige gewichtsmäßige Bestimmung von Natrium und Kalium nicht weniger als 12 Std. erfordert, während man mit der radiometrischen Methode das Ergebnis schon nach 10 bis 15 Min. in den Händen hat.

#### 4. Gesonderte Bestimmung zweier radioaktiver Isotope an Hand einer Analyse der Zerfallskurven

In gewissen Fällen kann man zwei radioaktive Isotope gesondert nachweisen, indem man den Unterschied in ihren Halbwertszeiten benutzt. Mit einem derartigen Fall hatten wir es bei der Bestimmung der Isotope  $K^{42}$  und  $Ca^{45}$

zu tun. Ersteres hat eine Halbwertszeit von 12,4 Stunden, letzteres eine von 152 Tagen. Nach einer Beobachtung des Zerfalls über 100 Stunden (in Abb. 6 in halblogarithmischem Maßstab dargestellt) konnten wir die Zerfallskurve in die beiden Komponenten 2 und 3 zerlegen, die in dem gleichen Diagramm mit dargestellt sind. Die Neigung der Geraden 2 entspricht der Halbwertszeit des  $K^{42}$ , die der Geraden 3 der Halbwertszeit des  $Ca^{45}$ . Indem man diese Geraden bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse verlängert, kann man die

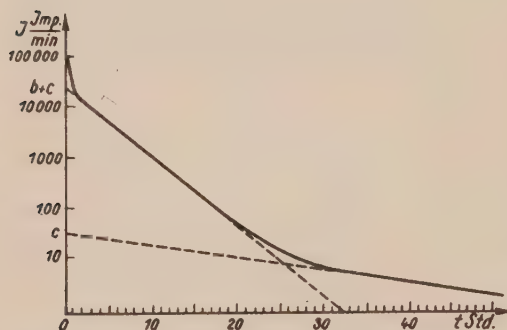


Abb. 7. Gesonderte Bestimmung von Al (2,3 Min), Mn (2,6 Std.) und Na (14,8 Std.) durch Analyse der Gesamtzerfallskurve.

Abb. 7 dargestellt ist, läßt sich leicht in drei Komponenten zerlegen, deren Neigungen den Halbwertszeiten des Aluminiums (2,3 Min), des Mangans (2,59 Std.) und des Natriums (14,8 Std.) entsprechen. Der Mangan- und Natriumgehalt im Aluminium läßt sich bestimmen wie oben geschildert.

Aktivitäten und damit auch die Mengen der beiden Radioisotope im Anfangszeitpunkt bestimmen.

Sind die Halbwertszeiten stark voneinander verschieden, so kann man die Analyse auch in komplizierteren Fällen durchführen, in denen das Gemisch 3 oder sogar mehr Radioisotope enthält. Als Beispiel ist die von BOYD (16) entwickelte Methode zur Bestimmung von Mangan und Natrium in Aluminium zu nennen.

Die in der zitierten Arbeit enthaltene Zerfallskurve, die in

## 5. Nachweis von Radioisotopen an Hand der $\alpha$ -Spuren in Photoemulsionen

Die Methode der Dickschichtemulsionen, eingeführt von MYSSOWSKI (17) und vervollkommenet von SHDANOW (18), wird gegenwärtig in der Kernphysik benutzt und ist ein unersetzliches Mittel zur Untersuchung der kosmischen Strahlung, der Mesonen und der verschiedenartigsten Kernreaktionen.

Auch in die analytische Chemie hat diese Methode zur Bestimmung geringer Uran- und Thoriummengen, die gleichzeitig vorhanden sind, Eingang gefunden. Legt man eine dünne Schicht einer uranhaltigen Substanz auf die dickschichtige Photoemulsion, wobei das Uran im Gleichgewicht mit den übrigen Gliedern der Zerfallsreihe stehen muß, so dringen die  $\alpha$ -Teilchen, die beim Zerfall von U I, U II, Io, Ra und der übrigen Glieder der Reihe entstehen, in die Photoemulsion ein. Die Weglängen dieser Teilchen in der Emulsion hängen gemäß der GEIGER-NUTTALLSchen Regel mit den Halbwertszeiten der entsprechenden Elemente zusammen. Entwickelt man die Photoplatte nach einer hinreichend langen Belichtung, die entsprechend der Konzentration des Urans in der Substanz zu wählen ist, so sieht man in ihr

unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung Spuren von  $\alpha$ -Teilchen verschiedener Länge.

Durch Ausmessung einiger hundert Spuren kann man leicht die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Länge der Spuren bestimmen. Die auf diese Weise gewonnene Kurve für das Uran ist verschieden von der entsprechenden Kurve für das Thorium, denn die Glieder von dessen Zerfallsreihe sind durch andere Weglängen gekennzeichnet.

Konstruiert man die Kurve, die man auf diese Weise für eine unbekannte Probe erhält, so kann man daraus nicht nur sehen, ob die Probe Uran und Thorium enthält, sondern auch die relativen Mengen dieser Substanzen bestimmen. Die Auszählung der  $\alpha$ -Teilchenspuren in dickschichtigen Emulsionen wird wesentlich leichter, wenn man stereoskopische Aufnahmen von Spurengruppen betrachtet.

Die Entwicklung dieser Methoden wurde vor mehr als 20 Jahren durchgeführt und beschrieben (19).

### 6. Die Aktivierungsanalyse

Vor etwa 12 Jahren schlug GRINBERG (21) vor, den Iridiumgehalt von Platin durch einen Neutronenbeschuß der Probe zu bestimmen. Hierbei kann man, wie GRINBERG zeigte, infolge des großen Wirkungsquerschnitts des Iridiums, leicht einen Gehalt von 0,1% Iridium in Platin feststellen. Dieser Gehalt wird an Hand der Aktivität des sich bildenden Isotops  $\text{Ir}^{194}$  quantitativ bestimmt. Diese analytische Methode, die GRINBERG in die Wissenschaft eingeführt hatte, wurde später als Aktivierungsanalyse bezeichnet. In den letzten Jahren gewann die Aktivierungsanalyse eine weite Verbreitung und ist jetzt in mehreren Abarten gebräuchlich.

Die verbreitetste Form der Aktivierungsanalyse beruht auf dem Beschuß der zu analysierenden Substanz mit langsamen Neutronen. Hierbei lassen sich Isotope mit großen Wirkungsquerschnitten in sehr geringen Konzentrationen nachweisen. Mit Hilfe dieser Methode bestimmten BROWN (22) und GOLDBERG (23) äußerst geringe Beimischungen von Gallium, Gold, Palladium und Rhenium in Meteoriten ( $10^{-5}$ - bis  $10^{-6}\%$ ). Andere Verfasser bestimmten Neodym, Praseodym und Cerium in einem Gemisch seltener Erden. TOBIAS und seine Mitarbeiter (25) entwickelten eine Aktivierungsanalyse des Goldes in tierischen Geweben. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt hierbei  $10^{-5}\%$ . Die hohe Empfindlichkeit der Analyse beruht in hohem Grade auf der Benutzung mächtiger Neutronenströme aus Uran-Reaktoren. In letzter Zeit wird diese Methode in der Praxis häufig zum Nachweis von Arsen in Germanium benutzt (26), ferner von Hafnium in Zirkonium, von Indium in Blei, von Tantal in Niob und in Gold-, Silber-, Cadmium- und Rhodiumschichten (27).

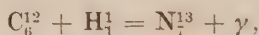
Die Aktivierungsanalyse gestattet in einer Reihe von Fällen die Isotopenzusammensetzung eines Elements festzustellen. Diese Verwendung der Analyse beruht auf den Unterschieden der einzelnen Isotope in ihren Absorptionsquerschnitten für langsame Neutronen sowie auf der verschiedenen Halbwertszeit und Strahlungsenergie der gebildeten Isotope.

Als Beispiel nennen wir die Analyse des Chlors, das bekanntlich ein Gemisch der Isotope  $\text{Cl}^{35}$  und  $\text{Cl}^{37}$  darstellt. Die Wirkungsquerschnitte dieser Isotope sind  $\sigma_{35} = 0,17 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  und  $\sigma_{37} = 0,56 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Die bei der Neutronenabsorption gebildeten Isotope  $\text{Cl}^{36}$  und  $\text{Cl}^{38}$  haben Halbwertszeiten von  $4,4 \cdot 10^5$  Jahren bzw. 38 Minuten und maximale  $\beta$ -Energien  $E_{36} = 0,7 \text{ MeV}$  bzw.  $E_{38} = 4,9 \text{ MeV}$ .

Der Nachweis des Chlors durch Neutronenaktivierung, der von DAUDEL entwickelt wurde (28), stützt sich auf eine Auszählung der  $\beta$ -Teilchen, die das Isotop  $\text{Cl}^{38}$  aussendet, denn die Aktivität des Isotops  $\text{Cl}^{36}$  ist vernachlässigbar klein.

Offenbar läßt sich die Aktivierungsanalyse mit Erfolg zur Kontrolle einer Anreicherung des Chlor mit dem schweren Isotop etwa bei der Isotopentrennung nach der Thermodiffusionsmethode verwenden. Eine der aussichtsreichsten Anwendungen der Aktivierungsmethode in der Zukunft ist zweifellos ihre Benutzung zur Kontrolle der Isotopentrennung.

Häufig verwendet man auch eine andere Form der Aktivierungsanalyse, bei der die untersuchte Substanz mit Deuteronen, Protonen oder  $\alpha$ -Teilchen in einem Zyklotron oder einem Beschleuniger anderen Typs beschossen wird. Als Beispiel für diesen Typ der Analyse nennen wir die von ARDENNE entwickelte Methode zum Nachweis des Kohlenstoffs in Eisen (29). Das kurzlebige Stickstoffisotop  $\text{N}^{13}$ , das bei Deuteronen- oder Protonenbeschuß nach den Reaktionen



entsteht, emittiert Positronen mit einer Energie von 1,24 MeV. Die Aktivität wird mit einem Zählrohr gemessen und mit der Aktivität von Normalsubstanzen mit bekanntem Kohlenstoffgehalt verglichen. Der Beschuß erfolgte in einer VAN DE GRAFFSchen Apparatur bei einer Spannung von 800 kV. Die Proben wurden mit Hilfe einer Rohrpost zur Analyse herangeschafft. Bei einer völlig ausreichenden Genauigkeit dauerte die Analyse zusammen mit dem Beschuß 15 Minuten.

Ein wesentlicher Vorzug der Aktivierungsanalyse ist der Umstand, daß man mit ihrer Hilfe fertige Bauteile ohne ihre Zerstörung analysieren kann.

## 7. Analyse an Hand der Neutronenabsorption

Eine geistreiche Abwandlung der physikalischen Analysenmethode ist die Analyse an Hand der Neutronenabsorption. Mit Hilfe dieser Methode kann man den Gehalt gewisser Elemente mit hohen Absorptionsquerschnitten in der untersuchten Substanz bestimmen. Die Methode der Absorption langsamer Neutronen läßt sich beispielsweise zur Bestimmung von Bor in Glas benutzen (30). Die hierbei verwendete Apparatur ist in Abb. 8 schematisch dargestellt. Als Neutronenquelle dient in diesem Fall eine Radium-Beryllium-Quelle, die sich in einem Paraffinblock befindet. Die im Paraffin gebremsten Neutronen durchlaufen die Glasschicht und fallen auf einen Dysprosium-Neutronendetektor auf. Bei steigendem Borgehalt des Glases wird natürlich

eine immer größere Neutronenzahl absorbiert, und zwar auf Grund der Reaktion



so daß die Aktivierung des Detektors, die auf der Bildung des Radioisotops  $\text{Dy}^{165}$  beruht, abnimmt. Mißt man unter Benutzung eines Satzes von Normalgläsern mit verschiedenen Borgehalten die entsprechenden Aktivitäten des Neutronendetektors  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , so kann man leicht eine Eichkurve zur Bestimmung des Borgehalts von Glasproben konstruieren.

Benutzt man die Neutronenabsorption zur Analyse, so kann man die Neutronen nicht nur mit Hilfe verschiedener Detektoren nachweisen, sondern auch mit Neutronenzählrohren, die mit Bortrifluorid gefüllt sind. Eine solche Apparatur zur Bestimmung des Borgehaltes in Borkarbid beschrieb WALKER (31). Diese Apparatur ist schematisch in Abb. 9 dargestellt. Die Radium-Beryllium-Quelle befindet sich in einem Paraffinblock. In den gleichen Block läßt sich ein Gefäß einführen, das das mit Wasser vermischte feingemahlene Borkarbid enthält. Der Strom langsamer Neutronen, der durch das Borkarbid hindurchgetreten ist, fällt auf das Zählrohr 4. Natürlich verringert sich der Ausschlag des Neutronenzählers mit wachsendem Borgehalt im Borkarbid.

Die oben behandelten physikalischen Methoden der radiometrischen Analyse werden dank ihrer Einfachheit und der Schnelligkeit ihrer Anwendung in der Zukunft zweifellos in immer größerem Umfang in der Forschungsarbeit und zur Kontrolle industrieller Prozesse verwandt werden.

## B. Chemische Methoden der Analyse

Die radiometrischen Methoden lassen sich mit Erfolg in Verbindung mit den chemischen Methoden zur Trennung und zum Nachweis der einzelnen Komponenten benutzen.

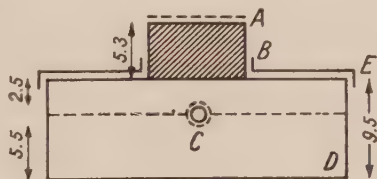


Abb. 8. Schema der Apparatur zur quantitativen Bestimmung von Bor in Glas. A: Detektor, B: Untersuchtes Glas, C: Neutronenquelle, D: Paraffin, E: Cadmiumschirm.

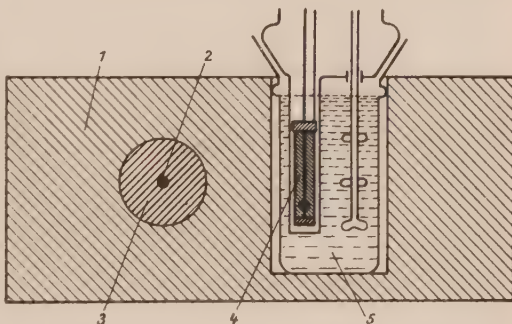


Abb. 9. Schema der Apparatur zur quantitativen Bestimmung des Bors im Borkarbid. 1: Paraffin, 2: Neutronenquelle, 3: Blei, 4: Neutronenzähler, 5: Untersuchte Suspension des Borkarbids.

### 1. Chemische Trennung unter radiometrischer Kontrolle

In gewissen Fällen ist es angebracht, nach der Zerlegung eines Gemisches in seine Komponenten durch Abscheidung die Menge der einzelnen Bestandteile nicht durch gewichtsmäßige Analyse, sondern durch Bestimmung der Aktivitäten der abgeschiedenen Substanzen zu ermitteln. Dieses Verfahren führt zu einer wesentlichen Verkürzung der Analysendauer und ist auch dann empfehlenswert, wenn eine relative Genauigkeit des Nachweises von etwa 2 bis 3% ausreicht.

Diese Methode ist besonders dann zu empfehlen, wenn man es mit sehr geringen Substanzmengen mit einem hohen und bekannten Gehalt an radioaktiven Isotopen zu tun hat. Hierbei wird dem Gemisch vor der chemischen Trennung eine gewisse Menge eines Trägers zugesetzt.

Als Beispiel führen wir die in unserem Laboratorium vielfach durchgeführte Bestimmung der Phosphorsäure an, wobei diese eine bekannte Menge des Radioisotops  $P^{32}$  enthält. Aus der Lösung des Gemisches wird die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode abgeschieden und dann mit Hilfe eines Zählrohrs die Aktivität des Bodensatzes bestimmt. An Hand der Aktivität und der bekannten spezifischen Aktivität des Phosphors läßt sich der Gehalt an  $PO_4^{--}$  in der Lösung bestimmen. Diese Analyse nimmt nicht mehr als 20 Minuten in Anspruch, wobei der Fehler unter 3% liegt.

Eine Methode zum Nachweis geringer Strontium- und Bariummengen in Gemischen entwickelten MILLER, DSAITJEW und NEUMANN in unserem Laboratorium im Jahre 1950 bei der Untersuchung des Verdampfungsprozesses von  $SrO$  und  $BaO$ . Die kaum merklichen Anflüge von  $SrO$  und  $BaO$ , die sich durch Kondensation der Oxyddämpfe gebildet hatten, wurden in Salpetersäure gelöst; dieser Lösung wurden 15 mg Strontium- und Bariumsalze als Träger beigelegt. Das Barium wurde sodann als  $BaCrO_4$  aus dem Filtrat abgeschieden, das Strontium als  $SrSO_4$ . An Hand der Aktivität des Bodensatzes wurde der Barium- und Strontiumgehalt in den Anflügen bestimmt, die durch Verdampfung ihrer Oxyde entstanden waren.

Kürzlich kamen LEVERTON und SHEPHERD (32) im wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie wir; sie mußten jedoch eine große Anzahl von Experimenten durchführen, da ihnen die chemische Trennung der Erdalkalimetalle nicht gelang. In der Literatur wurden in letzter Zeit mehrere Fälle der Bestimmung radioaktiver Isotope in praktisch unwägbaren Mengen nach ähnlichen Methoden beschrieben (33, 34). Die chemische Trennung läßt sich nicht nur durch Abscheidung, sondern auch durch andere Methoden erreichen. So bestimmten HENRIQUES und MARGNETTI (35) die Konzentration von Arsenik, indem sie es bis zum Metall reduzierten und dann die Aktivität des Metallspiegels bestimmten. In der Literatur wurden auch Methoden zur Trennung der verschiedenen Komponenten eines Gemisches durch Verdampfung, elektrische Abscheidung und mit Hilfe anderer Verfahren beschrieben. In allen diesen Fällen ist der Endabschnitt der Analyse eine Bestimmung der Aktivität.

## 2. Destillation unter radiochemischer Kontrolle der Fraktionen

Die Methoden der Destillation bei hohen, mittleren und niedrigen Temperaturen werden in Laboratoriumsuntersuchungen und auch in einer Reihe von Zweigen der Industrie verwendet. Gewöhnlich wird der Ablauf der Destillation durch chemische oder physikochemische Analyse der einzelnen Fraktionen kontrolliert.

Kürzlich wurde vorgeschlagen, die Zusammensetzung der Destillate radiometrisch zu kontrollieren (37). In vielen Fällen wäre eine radiometrische Kontrolle weitaus wirtschaftlicher als die bisher angewandten klassischen Methoden. Wenn man organische Substanzen zu destillieren hat, deren Eigenschaften einander sehr ähnlich sind und deren chemische Analyse deshalb sehr schwierig ist, ist die radiometrische Methode überhaupt unersetzlich. Solch ein Fall liegt z. B. vor bei der Destillation mehrkomponentiger Gemische von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen oder Säuren mit ähnlichen physikochemischen Eigenschaften. Setzt man dem Gemisch geringe Mengen individueller Verbindungen zu, deren Molekeln radioaktiven Kohlenstoff enthalten, und bestimmt die Aktivität der einzelnen Fraktionen, so kann man den Destillationsvorgang leicht kontrollieren.

Durch Benutzung von markiertem  $C^{14}H_3OH$  konnten HUGHES und MALOCOTY (38) Druck und Zusammensetzung des Dampfes des ternären Systems Methylalkohol — Äthylalkohol — Wasser bestimmen und die Destillation dieses Gemisches kontrollieren.

Zweifelloos wird die Methode der markierten Atome in der Zukunft eine noch umfassendere Anwendung für die Untersuchung und Kontrolle der Verdampfungs- und Destillationsprozesse finden.

## 3. Radiometrische Kontrolle in der Chromatographie

Die chromatographische Methode, die M. S. ZWET (39) in die Wissenschaft eingeführt hat, wird heute in großem Maße in der analytischen Chemie der anorganischen und organischen Stoffe angewandt. In ihrer klassischen Form besteht diese Methode in der Einführung einer Lösung der zu untersuchenden Substanzen in ein Röhrchen, das mit geeigneten Adsorbenten gefüllt ist. Beim Auswaschen eines Adsorbens durch ein geeignetes Lösungsmittel wird die Substanz in dem Röhrchen in eine Reihe von Komponenten zerlegt, die sich in verschiedenen Zonen absetzen. Sind die einzelnen Bestandteile des Gemisches gefärbt, so läßt sich ihre Anordnung mit unbewaffnetem Auge feststellen. Setzt man dann das Auswaschen fort, so kann man aus der Säule eine Komponente nach der anderen entfernen und ihre Lösungen in verschiedenen Gefäßen sammeln. Bei der Arbeit mit ungefärbten Komponenten ist die Bestimmung ihrer Anordnung in der Säule etwas schwieriger. Man erreicht sie durch Beobachtung der Fluoreszenz im Ultraviolettlicht nach BRUMBERG (40) und nach einigen anderen Methoden. Eine der allgemeinsten Methoden besteht in der Anwendung radioaktiver Indikatoren in der Chromatographie. Diese Methode hat theoretisch und praktisch äußerst wichtige Ergebnisse gezeitigt (41, 42). Die radioaktiven Isotope der zu

trennenden Elemente werden dem Gemisch zugesetzt und in die Röhre eingeführt, wie schematisch in Abb. 10 dargestellt. Die Lösung, welche das Rohr *B* bei der Auswaschung mit konstanter Geschwindigkeit verläßt, läuft durch das Rotameter *C*, das die Menge der abfließenden Flüssigkeit mißt, und

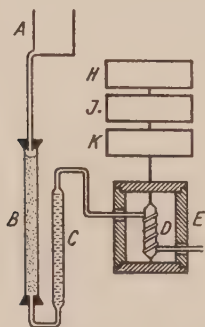


Abb. 10. Schema einer Apparatur zur Trennung seltener Elemente in einer chromatographischen Röhre unter Verwendung eines Zählrohrs zur Indikation der Komponenten.

*B*: die mit dem Adsorbens gefüllte Röhre,  
*C*: Rotameter, *D*: Zählrohr, *E*: Bleischirm, *K*, *I*, *H*: Verstärker- und Registriersystem.

durch eine Spirale, die das Zählrohr *D* umschlingt und durch die Bleischirme *E* abgedeckt ist.

Geht eine der Komponenten des zu trennenden Gemisches durch die Spirale, so gibt das Zählrohr Impulse an das Verstärker- und Registriersystem *K*, *I*, *H*. In Abb. 11 ist als Beispiel eine der Kurven dargestellt, die mit einer ähnlichen Apparatur (43) bei der Zerlegung eines komplizierten Gemisches von Seltenen Erden gewonnen wurde.

Unter Beachtung der Anzeigen der Zählapparatur kann man die einzelnen Fraktionen der aus der Röhre abfließenden Lösung in verschiedene Behälter leiten und somit verhältnismäßig einfach die Trennung der Seltenen Erden durchführen, die sich bei anderer Methodik nur unter unverhältnismäßig größerem Arbeitsaufwand erreichen ließe.

Auch in der Papierchromatographie werden die radioaktiven Isotope mit großem Erfolg angewandt. So benutzten NEUMANN, LUKOWNIKOW und LEWKOWSKI (44) die Papierchromatographie zur Trennung verschiedener Aldehyde und des Azetons, in deren Molekeln das Radioisotop  $C^{14}$  enthalten

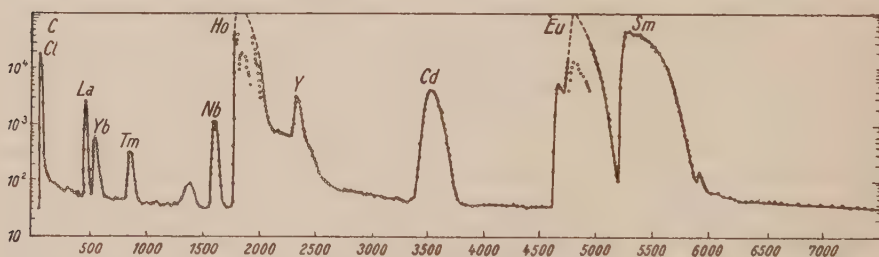


Abb. 11. Eine Kurve, wie man sie bei der Trennung seltener Elemente in der Apparatur nach Abb. 10 erhält.

war. In Abb. 12 ist das von diesen Autoren gewonnene Chromatogramm dargestellt; man sieht deutlich die Flecken, die den Dinitrophenylhydrazonen des Formaldehyds und des Acetaldehyds sowie dem Osazon des Glycerinaldehyds entsprechen.

Die Papierchromatographie wurde auch von BENSON und KELVIN (45) zur Trennung eines komplizierten Gemisches organischer Verbindungen benutzt,

die sich bei der Durchführung einer Photosynthese in einer Atmosphäre mit  $C^{14}O_2$ -Gehalt ergab. Die Verfasser bildeten ihre zweidimensionalen Chromatogramme auf eine Photoplatte ab und erhielten nach einer genügend langen Belichtung und Entwicklung Schwärzungen an den Stellen der Platte, denen die radioaktiven Produkte der Photosynthese gegenübergelegen hatten.

#### 4. Die Methode der Isotopenverdünnung

Ist eine quantitative Trennung der Komponenten schwierig, kann man aber verhältnismäßig einfach einen kleinen Teil jeder Komponente in reiner Form abtrennen, so verwendet man zur quantitativen Analyse die Methode der Isotopenverdünnung. Die verbreitetste Abart dieser Methode besteht darin, daß man dem Gemisch  $a$  Gramm einer bestimmten Komponente mit bekannter spezifischer Aktivität  $p$  zusetzt. Nach sorgfältiger Durchmischung entnimmt man dem



Abb. 12. Verteilungschromatogramm der Dinitrophenylhydrazone von Aldehyden. Die bewegte Flüssigkeit ist Äthylalkohol, die Temperatur  $40^\circ$ . Dargestellt sind die Flecken, die den Hydrazonen von Formaldehyd (a), Acetaldehyd (b) und dem Gemisch (c) entsprechen.

Gemisch  $b$  Gramm dieser Komponente und bestimmt mit Hilfe eines Zählrohrs die Aktivität  $k$  dieser Menge. Die neue spezifische Aktivität der untersuchten Substanz  $q = k/b$  ist um den Faktor  $a/x$ , das Verdünnungsverhältnis, kleiner als die spezifische Aktivität  $p$  der zugesetzten Substanz; dabei ist  $x$  die gesuchte Menge der Substanz im Gemisch. Natürlich ist

$$x = a \frac{p}{q} = a \frac{bp}{k}. \quad (6)$$

Hat man mehrere Stoffe nachzuweisen, so setzt man dem Gemisch sämtliche zu bestimmenden Substanzen mit bekannten spezifischen Aktivitäten zu. Trennt man dann geringe Mengen dieser Substanzen in reiner Form ab und bestimmt ihre spezifische Aktivität, so kann man den Gehalt des Gemisches an diesen Substanzen nach der obigen Formel ermitteln.

Auf diese Weise bestimmten HENRIQUES und MARGNETTI (46) Dibenzylsulfid, Dibenzylsulfoxyd und Dibenzylsulfon aus einem Gemisch, wobei sie zur Isotopenverdünnung die gleichen Substanzen verwandten, die mit dem Radioisotop  $S^{35}$  markiert waren.

Die Methode der Isotopenverdünnung durch eine markierte Komponente wird in biologischen und medizinischen Untersuchungen häufig zur Bestimmung des Gehaltes an Wasser und einigen Salzen bei lebenden Organismen verwendet (47).

In den letzten Jahren wurde auch die Methode der umgekehrten Isotopenverdünnung entwickelt. Sie wird zur quantitativen Bestimmung von Materie Spuren benutzt, die bekannte hohe spezifische Aktivität besitzen. Der zu analysierenden Probe wird eine bestimmte Menge der gleichen, aber inaktiven

Substanz zugesetzt. Dann wird ein Teil dieser Substanz in reiner Form abgetrennt und seine spezifische Aktivität bestimmt. Die gesuchte Substanzmenge findet man aus der Gleichung

$$\frac{y}{a+y} = \frac{q}{p}, \quad (7)$$

wobei  $a$  und  $y$  die zugesetzte und die zu bestimmende Substanzmenge sind,  $p$  und  $q$  die ursprüngliche und die spätere spezifische Aktivität der Substanz. Es ist also

$$y = \frac{aq}{p-q}. \quad (8)$$

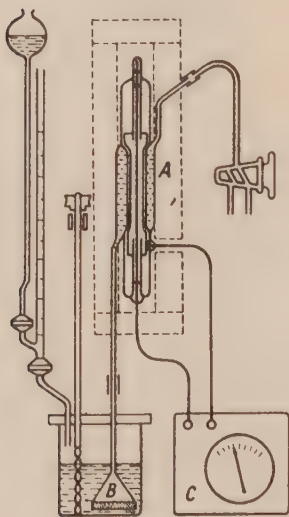


Abb. 13. Schema einer Apparatur zur radiometrischen Titration. A: Flüssigkeitszähler in Bleimantel, B: Röhre mit Filter, C: Mechanische Zählvorrichtung.

DURHAM u. a. (48) wiesen mit Hilfe der Methode der umgekehrten Isotopenverdünnung das  $\text{CH}_3\text{I}^{131}$  und das  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{I}^{131}$  nach, die sich in geringer Konzentration bei der Reaktion der Methyl- und Propylradikale mit Dämpfen von Radiojod bilden. Diese Forscher konnten also nicht nur die oben erwähnten Radikale bei der Pyrolyse gewisser Verbindungen nachweisen, sondern auch zeigen, wie sich ihre Konzentration bei Änderung der Temperaturbedingungen ändert.

## 5. Radiometrische Titration

Eine der verbreitetsten Methoden unter Verwendung von Radioisotopen in der analytischen Chemie ist die radiometrische Titration. Hierzu verwendet man die auf dem bei der Titration üblichen Wege hergestellten Lösungen von Substanzen, die durch langlebige radioaktive Isotope

markiert sind. Am einfachsten lassen sich bei der radiometrischen Titration die Reaktionen verwenden, die mit einer Bildung unlöslicher Bodenkörper verbunden sind. Eine für die Titration verwendete Apparatur ist schematisch in Abb. 13 dargestellt. Der zu untersuchenden Lösung, die sich in einem Behälter befindet, setzt man nach und nach die Titrationslösung zu, die das radioaktive Isotop enthält; dabei bildet sich im Behälter ein unlöslicher radioaktiver Bodenkörper. Von Zeit zu Zeit gießt man die zu titrierende Lösung durch ein Filter B in das Gefäß A eines Zählrohrs. Hat man die zu titrierende Lösung in der Registriervorrichtung C geprüft, wird sie in den Behälter zurückgegossen, und es wird nochmals eine gewisse Menge der Lösung aus der Bürette zugesetzt. Natürlich zeigt sich erst nach Beendigung der Reaktion und nach Auswaschen des überschüssigen Reagens aus der Lösung, die sich im Behälter befindet, eine Radioaktivität, die sich leicht mit Hilfe des Zählrohrs nachweisen läßt.

LANGER (49) bestimmte auf diese Weise die Menge der Halogenionen in einer Lösung durch Titration mit radioaktiven Silberionen. Die Titrationskurven, die er erhielt, sind in Abb. 14 dargestellt. Kurve 1 entspricht dem Zusatz einer  $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$ -Lösung zu einer  $\text{NaCl}$ -Lösung, Kurve 2 dem Zusatz der  $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$ -Lösung zu  $\text{NaBr}^{82}$ , die Kurve 3 der Titration von  $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$  mit einer  $\text{NaBr}$ -Lösung.

Im Hinblick auf die Vielfalt der bekannten Analysemethoden und die Einfachheit der Apparatur, die man zur radiometrischen Titration benötigt, kann man diese Methode als eine der aussichtsreichsten für Seriennachweise ansehen.

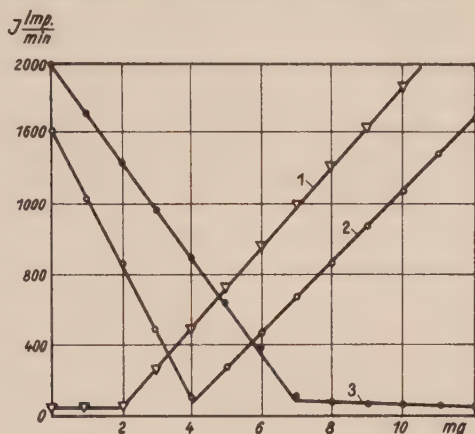


Abb. 14. Kurven der radiometrischen Titration. 1: Titration von  $\text{NaCl}$  mit einer  $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$ -Lösung, 2: Titration von  $\text{NaBr}^{82}$  mit der gleichen Lösung, 3: Titration von  $\text{Ag}^{110}\text{NO}_3$  mit einer  $\text{NaBr}$ -Lösung.

### C. Anwendung der radioaktiven Isotope zur Entwicklung und Vervollkommen analytischer Methoden

Die Methode der markierten Atome wird gegenwärtig in der analytischen Chemie vorwiegend für die wissenschaftliche Forschungsarbeit benutzt. Die radioaktiven Isotope gestatten eine Bestimmung der Vollständigkeit der Abscheidung und der Löslichkeit, Untersuchungen über die Erscheinungen der Mitfällung bei gemeinsamer Abscheidung und der Adsorption, über die Alterung der Bodenkörper sowie die Bestimmung einer Reihe physikochemischer Konstanten, deren Kenntnis in der analytischen Chemie wichtig ist. Sowjetische und ausländische Gelehrte führten eine Reihe von Untersuchungen in dieser Richtung durch.

Hierbei muß erwähnt werden, daß von der großen Zahl von Arbeiten, die außerhalb unserer Grenzen veröffentlicht wurden, nur wenige der Untersuchung grundsätzlicher Fragen gewidmet waren, die die Entwicklungslinien der analytischen Chemie bestimmen. Die meisten beschäftigten sich mit Einzelfragen und bilden z. T. nur unwesentliche Variationen schon bearbeiteter Themen.

#### 1. Bestimmung der Löslichkeit

Eine der ersten Anwendungen der natürlichen Radioelemente als Indikatoren bildet die Arbeit von HEVESY und PANETH (50) zur Bestimmung der Löslichkeit von  $\text{PbCrO}_4$  und  $\text{PbS}$ .

Die modernen Verfahren zur Anwendung der radioaktiven Isotope zur Löslichkeitsbestimmung werden in einer Arbeit von NESMEJANOW (51) beschrieben. Der Grundgedanke des Verfahrens besteht in der Einführung

eines radioaktiven Isotops in die untersuchte Verbindung, wobei deren spezifische Aktivität  $q$  bestimmt wird. Dann wird eine geringe Menge dieser Substanz längere Zeit bei konstanter Temperatur mit dem Lösungsmittel in Berührung gebracht. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird eine bestimmte Menge des Lösungsmittels entnommen und verdampft, wobei die in diesem Volumen gelöste Substanz in einem Schälchen oder auf einer Platte gesammelt und ihre Aktivität mit einem Zählrohr gemessen wird. Ist das entnommene Volumen des Lösungsmittels  $v$ , die Aktivität der Probe  $a$ , so ist die Löslichkeit der Substanz gegeben durch

$$x = \frac{a}{vq} \quad (9)$$

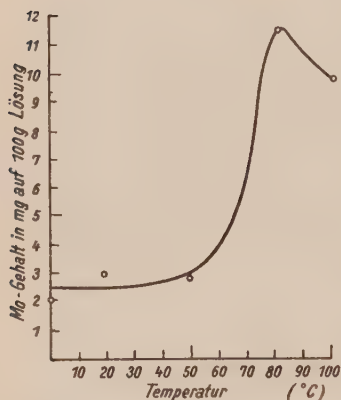


Abb. 15. Löslichkeit von Kalziummolybdat in Abhängigkeit von der Temperatur.

Als radioaktive Indikatoren lassen sich in einer Reihe von Fällen natürliche Radioelemente verwenden. So benutzten FOMIN, SABORENKO u. a. (52, 53) das ThB zur Bestimmung der Löslichkeit des Bleimolybdates und -jodids.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Methode erweiterten sich bedeutend, als die künstliche Radioaktivität entdeckt wurde. Heutzutage verfügen wir über so viele radioaktive Isotope, daß sich die geschilderte Methode praktisch für die Löslichkeitsbestimmung jeder Verbindung benutzen läßt. Als Beispiele für die Anwendung künstlich radioaktiver Isotope in dieser Richtung erwähnen wir die Arbeit von SPIZYN und Mitarbeitern (54), in der die

Löslichkeit des Kalziummolybdates mit Hilfe des Isotops  $\text{Mo}^{109}$  bestimmt wurde. Mit Hilfe dieser Methode konnten die Autoren die Löslichkeit des  $\text{CaMoO}_4$  bei starken Veränderungen der Fällungsbedingungen bestimmen und zeigen, daß die Löslichkeit in Wasser ein Maximum bei  $80^\circ\text{C}$  hat, wie aus Abb. 15, die dieser Arbeit entstammt, ersichtlich ist.

WOLKOW und NESMEJANOW (55) bestimmten unter Verwendung des Isotops  $\text{P}^{32}$  die Löslichkeit der Salze  $\text{BeNH}_4\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$  bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen. Als Beispiel für die Arbeiten, die der Bestimmung der Löslichkeit von Flüssigkeiten gewidmet sind, nennen wir die Untersuchung von JORISS und TAILOR (56); sie bestimmten die Löslichkeit von Wasser in Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen. Als radioaktives Isotop verwendeten sie hierbei das Tritium. In den ausländischen Arbeiten zur Bestimmung der Löslichkeit kristalliner Substanzen werden die Löslichkeitswerte fast ausschließlich in bezug auf reines Wasser angegeben.

Dieser ganze Zyklus von Untersuchungen läßt sich nur schwer auf die Lösung von Problemen der analytischen Chemie anwenden, denn die Löslichkeit der Bodenkörper, die man bei der Analyse erhält, hängt stark von der Ionenkonzentration der Lösung und von individuellen chemischen Eigentümlichkeiten

keiten der in der Lösung vorhandenen Reaktionspartner ab. NEUMANN, MILLER und FEDOSSEJEW (57) entwickelten ein schnelles Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit analytischer Bodenkörper für den Fall, daß die Lösung größere Mengen Fremdionen enthält. Diese Methode besteht darin, daß man die in der Lösung enthaltenen  $a$  mmol Ionen abscheidet, die durch  $C$  Mikrocurie eines radioaktiven Isotops durch Zusatz zum Bodenkörper markiert wurden, wobei das Volumen der Lösung nach diesem Prozeß  $v_1$  ml betrage.

Der Bodenkörper wird dann filtriert und ausgewaschen und seine Aktivität  $I_1$  wird mit Hilfe eines Zählrohrs gemessen. Ist die Löslichkeit des Bodenkörpers  $x$  mmol/ml, so bleiben in der Lösung  $xv_1$  mmol des Salzes, während  $a - xv_1$  im Bodenkörper stecken. Dann ist

$$I_1 = c \frac{a - xv_1}{a} \quad (10)$$

Man setzt dann der Lösung nochmals  $a$  mmol der inaktiven untersuchten Substanz zu und scheidet nochmals ab, wobei das Volumen der Lösung sich jetzt auf  $v_2$  ml verändert hat.

Man rechnet leicht aus, daß die Aktivität des zweiten Bodensatzes

$$I_2 = \frac{cxv_1}{a} \cdot \frac{a + xv_1 - xv_2}{a + xv_1} \quad (11)$$

beträgt.

Aus (10) und (11) geht hervor, daß

$$x = \frac{-av_1\beta + \sqrt{a^2\beta^2v_1^2 + 4a^2v_1[v_1 + \beta(v_1 - v_2)]}}{2v_1[v_1 + \beta(v_1 - v_2)]} \quad (12)$$

ist; dabei ist  $\beta = I_1/I_2$ .

Bringt man durch Abdampfen von Wasser das Volumen der Lösung nach der zweiten Abscheidung wieder auf den Anfangswert, ist also  $v_2 = v_1$ , so vereinfacht sich die Formel (12) wesentlich. Es wird dann

$$x = \frac{a(\sqrt{\beta^2 + 4} - \beta)}{2v} \quad (13)$$

Die Verfasser bestimmten auf diese Weise die Löslichkeit von Kupfer-rhodanid und Magnesiumamoniumphosphat. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmung für das Kupferrhodanid sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

Löslichkeit von  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$  in einer Lösung von  $\text{ZnSO}_4$  bei 20° C

Versuch	$I_1$	$I_2$	$\beta$	$x \cdot 10^4$ mol/l
1	4 460	1 950	2,3	5,2
2	7 420	2 640	2,8	5,0
3	15 490	3 550	4,35	3,8
4	645	225	2,8	5,0
5	860	272	3,16	4,1
6	817	295	2,78	4,7

Wie aus Tabelle II hervorgeht, beträgt der wahrscheinliche Fehler annähernd 10%. Die Löslichkeit des  $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$  beträgt unter den Bedingungen unseres Versuchs  $0,46 \pm 0,05$  mmol/l.

## 2. Untersuchung der Vollständigkeit der Abscheidung, der Adsorption und der gemeinsamen Fällung

Die heutige Entwicklung dieses Abschnitts der Wissenschaft beruht in beträchtlichem Umfange auf den klassischen Arbeiten von CHLOPIN, der theoretisch und experimentell die Verteilung der Substanz auf Lösung, Schmelze und Kristalle sowie die Adsorption der Mikrokomponenten untersuchte (58).

Mit diesen Problemen beschäftigte sich CHLOPIN in seinen letzten Lebensjahren und widmete ihnen eine Reihe seiner letzten Arbeiten (59—62). Mit der Untersuchung des Mechanismus der gemeinsamen Fällung und der Adsorption an Grenzschichten befaßte sich auch FAJANS (63). Seine Arbeiten lieferten eine Reihe halbtheoretischer Regeln, mit deren Hilfe man die Wahrscheinlichkeit der gemeinsamen Fällung und der Adsorption von in geringster Konzentration vorhandenen, natürlich radioaktiven Elementen voraussagen kann.

Vom Standpunkt der analytischen Chemie sind von wesentlich größerer Bedeutung die Arbeiten über die gemeinsame Fällung und die Bedingungen, unter denen man reine analytische Bodenkörper erhält.

Als Beispiel für diese Untersuchungen führen wir die Reihe der Arbeiten von SCHWEDOW an (64—66). SCHWEDOW zeigte, daß bei der Abscheidung von Kalziumoxalat und Magnesiumammoniumphosphat aus der Lösung im Bodenkörper beträchtliche Mengen von Natrium enthalten sind. Für seine Experimente benutzte er das Isotop  $\text{Na}^{24}$ , wobei sich herausstellte, daß der  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -Bodenkörper 0,5 bis 5 mg Natrium enthält, der  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ -Bodenkörper 0,6 bis 2,8 mg.

Eine Reihe entsprechender Arbeiten, in denen Spezialfälle der gemeinsamen Fällung und der Adsorption untersucht wurden, wurden außerhalb unserer Grenzen von KOLTHOFF (67) und ERBACHER (68) u. a. veröffentlicht; es wurde in diesen Arbeiten nicht versucht, ein allgemeines Untersuchungsverfahren zu entwickeln und eine allgemeine Theorie der gemeinsamen Abscheidung aufzubauen. Zweifellos muß aber dieses Problem, eines der wichtigsten in der modernen analytischen Chemie, in weiteren Untersuchungen seiner erschöpfenden Lösung nähergebracht werden.

Wie kürzlich in einer Arbeit von MILLER, NEUMANN und SASONOW (69) gezeigt wurde, lassen sich markierte Atome zur eingehenderen Untersuchung der Gesetzmäßigkeiten der gemeinsamen Fällung benutzen. Die erwähnten Autoren zeigten, daß bei der vielfach angewendeten Methode der Fällung von Barium in Form von  $\text{BaCrO}_4$  auch größere Strontiummengen in den Bodenkörper gehen. Sie führten eine Reihe von Versuchen mit Gemischen von  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{SrCl}_2$  durch. Das letztere Salz enthielt eine geringe Menge des radioaktiven Isotops  $\text{Sr}^{89}$ . Man hatte damit die Möglichkeit, das Gewicht des Bodenkörpers zu bestimmen, den man durch Fällung des Bariums mit Chromaten erhielt, und ferner den Gehalt von  $\text{SrCrO}_4$  in diesem an Hand

seiner Radioaktivität zu ermitteln. Aus dem Filtrat wurde das Strontium in Form von  $\text{SrCO}_3$  abgeschieden und dann in  $\text{SrSO}_4$  übergeführt. Das Gewicht und die Aktivität dieses Bodenkörpers wurden bestimmt. Auf Grund dieser Daten konnte man den Sr-Gehalt in dem  $\text{BaSO}_4$ -Bodenkörper bestimmen. Die gewonnenen Werte sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Werte für die gewichtsmäßigen und die radiochemischen Bestimmungen

Verwendet wurden 62,5 mg Ba und 51,6 mg Sr

Nr. des Versuches	1. Bodenkörper			2. Bodenkörper		
	$\text{BaCrO}_4$ (+ $\text{SrCrO}_4$ )	$\text{BaCrO}_4$	$\text{SrCrO}_4$	$\text{SrCO}_4$ (+ $\text{BaSO}_4$ )	$\text{SrSO}_4$	$\text{BaSO}_4$
1	63,8	59,6	4,2	50,1	47,0	3,1
2	61,4	57,5	3,9	51,1	47,7	5,4
3	63,8	59,9	3,9	48,3	45,5	2,8
4	61,4	57,3	4,1	50,8	45,6	5,6
5	61,8	57,7	4,1	50,8	45,6	5,2
6	62,2	57,7	4,5	45,8	40,7	5,1

Wie aus der Tabelle hervorgeht, waren in dem ersten Bodenkörper 6 bis 8% Strontium, im zweiten bis zu 13% Barium enthalten. Die bei gewichtsmäßigen Bestimmungen häufig herauskommenden „guten“ Ergebnisse beruhen also darauf, daß sich die Unvollständigkeiten der Abscheidung gegenseitig angenähert kompensieren.

Durch Zusatz des Isotops  $\text{Ba}^{140}$  zur Lösung wurde die Abhängigkeit der Vollständigkeit der Fällung von  $\text{BaCrO}_4$  vom  $\text{pH}$ -Wert der Lösung aufgenommen, ferner durch Zusatz des Isotops  $\text{Sr}^{89}$  die Kurven der gleichzeitigen Fällung des  $\text{SrCrO}_4$  bei Änderung des  $\text{pH}$ -Werts in weiten Grenzen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 16 dargestellt. Wie man sieht, ist in schwach sauren Lösungen mit  $\text{pH} \geq 4$  vollständige Fällung des Bariums gewährleistet. Die Mitfällung des Strontiums nimmt mit Neutralisierung der Lösung zu und erreicht ein Maximum bei  $\text{pH} \cong 7$ . Es ist also zweckmäßig, die Abscheidung bei einem  $\text{pH}$ -Wert vorzunehmen, bei dem eine vollständige Fällung des Bariums gewährleistet ist und die Mitfällung des Strontiums ein Minimum hat, also bei  $\text{pH} = 4,5$ .

Unter Benutzung der gewonnenen Werte kann man Gewicht und Zusammensetzung des ersten und des zweiten Bodenkörpers bei verschiedenen  $\text{pH}$ -Werten berechnen. Die auf diese Weise berechneten Kurven sind in Abb. 17 dargestellt. Wie man sieht, liegen die experimentellen Punkte, die Meßergebnisse darstellen, gut auf diesen Kurven, ein Zeichen für die hohe Genauigkeit der radiochemischen Methode.

Die Maxima der Mitfällung, die in allen Kurven der Abb. 16 deutlich sichtbar sind, erklären die Verfasser damit, daß bei der Mitkristallisation des Strontiums als Zwischenstufe seine Adsorption an der Oberfläche der wachsenden

$\text{BaCrO}_4$ -Kristalle durchlaufen werden muß. Die Geschwindigkeit der Kristallisation wird in saurer und alkalischer Lösung durch die Adsorption von Wasserstoff- oder Hydroxylionen verringert und erreicht ihr Maximum in neutraler Lösung.

Auf Grund ihrer Theorie konnten die Verfasser die Annahme aussprechen, daß die Mitkristallisation des Strontiums durch oberflächenaktive Substanzen gehemmt wird.

Die Ergebnisse von Experimenten, die unter Zusatz von 0,01% Gelatine angestellt wurden, sind in Abb. 18 dargestellt (Kurve 3).

Wie man sieht, setzten eine Änderung der Reihenfolge beim Zusatz der Reaktionspartner und ein Zusatz von Gelatine die gleichzeitige Fällung etwa um den Faktor 6 herab, so daß man durch Lösung des filtrierten Bodenkörpers und erneute Fällung einen  $\text{BaCrO}_4$ -Bodenkörper erhalten kann, der praktisch kein Strontium mehr enthält.

Zweifelloos wird die Methode der markierten Atome in den Händen der sowjetischen Gelehrten viele wertvolle Ergebnisse liefern und die modernen analytischen Methoden vervollkommen helfen.

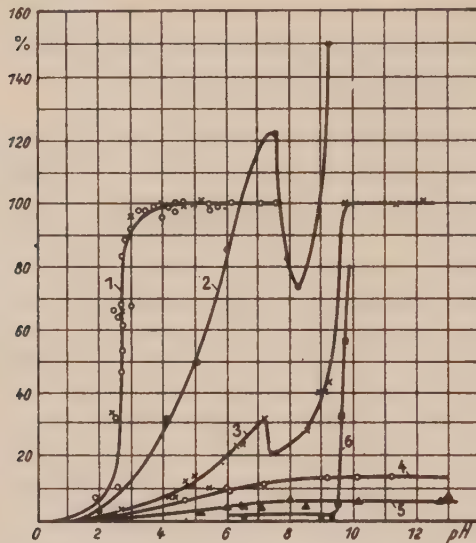


Abb. 16. Gemeinsame Fällung von  $\text{SrCrO}_4$  und  $\text{BaCrO}_4$ . Die Ausgangslösungen enthielten  $2,46 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\text{BaCl}_2$  und verschiedene Mengen von  $\text{SrCl}_2$ :  $12,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l (Kurve 2)  $2,51 \cdot 10^{-4}$  mol/l (Kurve 3),  $0,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l (Kurve 4) und  $0,25 \cdot 10^{-4}$  mol/l (Kurve 5). Kurve 1 zeigt die Fällung des  $\text{BaCrO}_4$  bei verschiedenen pH-Werten, die Kurven 2 bis 5 zeigen die prozentuale Menge von mitabgeschiedenem  $\text{SrCrO}_4$ .

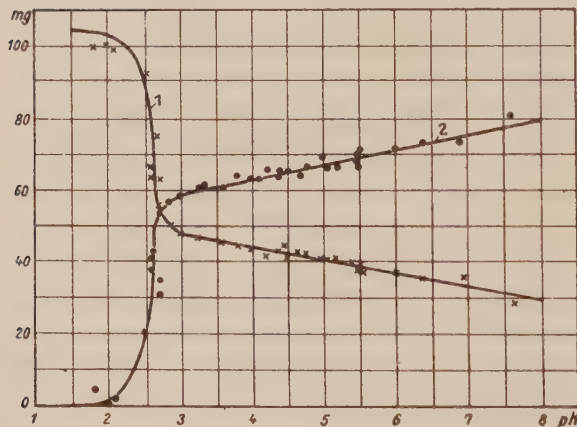


Abb. 17. Abhängigkeit des Gewichts der Bodenkörper von Chromaten (Kurve 1) und Sulfaten (Kurve 2) vom pH-Wert bei der „Trennung“ von Barium und Strontium.

### 3. Die Extraktionsmethode

In letzter Zeit findet die Methode der Trennung von Substanzen durch Extraktion in geeigneten Lösungsmitteln immer weitere Anwendung in der analytischen Chemie. Bei der Entwicklung dieser Methode in Anwendung auf konkrete Systeme können die radioaktiven Isotope wesentlich zur Vereinfachung des Problems beitragen. In unserem Laboratorium wurde eine Methode zur Trennung von Barium und Strontium entwickelt, wobei die verschiedenen Löslichkeiten von  $\text{SrBr}_2$  und  $\text{BaBr}_2$  in Isoamylalkohol ausgenutzt wurden. Die Extraktion des  $\text{SrBr}_2$  erfolgte in einem Soxhlethschen Apparat, wobei die Vollständigkeit der Trennung mit Hilfe eines Zählrohrs kontrolliert wurde.

Hierbei wurde vorher in das Gemisch eines der beiden Isotope  $\text{Sr}^{89}$  und  $\text{Ba}^{140}$  eingeführt.

Vorversuche zeigten, daß sich  $\text{SrBr}_2$  gut in Isoamylalkohol löst, während  $\text{BaBr}_2$  praktisch unlöslich ist. Durch mehrfache Extraktion kann man also das Gemisch praktisch vollständig in  $\text{BaBr}_2$  und  $\text{SrBr}_2$  zerlegen. Den Ablauf der Trennung verfolgten wir mit Hilfe eines Zählrohrs. Die Versuche lehrten, daß bei zu kleiner Anzahl

der Extraktionen verhältnismäßig viel  $\text{SrBr}_2$  im  $\text{BaBr}_2$  bleibt, was offenbar auf der verhältnismäßig langsamen Diffusion der Lösung durch die Filterkerze beruht.

Andererseits gehen bei zu großer Anzahl der Extraktionen merkliche  $\text{BaBr}_2$ -Mengen in das Strontiumsalz über. Die radiometrische Kontrolle gestattet, die günstigste Extraktionszahl leicht zu bestimmen.

Ähnlich im Grundgedanken ist die Trennung von Hafnium und Zirkon durch Extraktion aus einer mit Chlorsäure versetzten wäßrigen Lösung mit einer Lösung von Thenoyltrifluorazeton in Benzol, die von HUFFMANN und BEAUFIT (70) entwickelt wurde. Diese Forscher bestimmten den Trennungskoeffizienten von Zirkon und Hafnium bei ihrer Extraktion aus 2 N-Chlorsäure mit Lösungen von Thenoyltrifluorazeton in Benzol bei Änderung von deren Konzentration in weiten Grenzen.

In der Chemie der Transurane ist eine Trennungsmethode weit verbreitet, die sich auf die verschiedene Löslichkeit der Salze dieser Metalle in ihren verschiedenen Valenzzuständen stützt. Hierbei werden verschiedene Lösungsmittel in Anwesenheit entsprechend gewählter Komplexbildner benutzt (71).

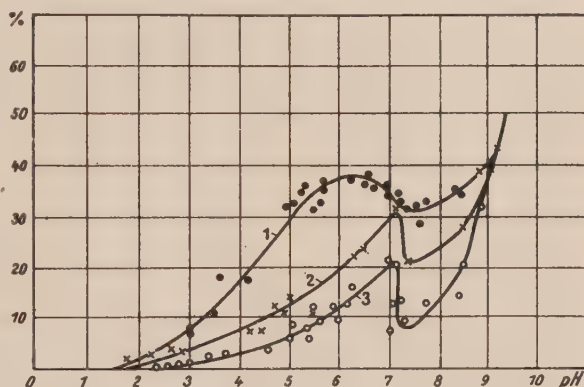


Abb. 18. Gleichzeitige Fällung von Strontium bei der Abscheidung von  $\text{BaCrO}_4$  nach FRESENIUS (Kurve 1), nach der Methode von NEUMANN und seinen Mitarbeitern (Kurve 2) und nach der gleichen Methode bei Vorhandensein von 0,01% Gelatine (Kurve 3).

Bei der Durchführung von derartigen Analysen braucht man keine markierten Atome zuzusetzen, weil sämtliche Isotope der Aktiniden schon radioaktiv sind.

Bei Anwendung der Extraktionsmethode auf Gemische nichtradioaktiver Elemente kann ein Zusatz markierter Atome die Kontrolle sehr vereinfachen. Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammt von GRAHAM und SEABORG (72); sie benutzten das Radioisotop  $\text{Cd}^{107}$  zur Entwicklung eines Verfahrens zur Trennung des Cadmiums vom Kobalt durch Extraktion mit Äther.

#### 4. Die Stabilität von Komplexen

Von großer Bedeutung für die analytische Chemie sind die Dissoziationskonstanten von Säuren und Komplexverbindungen. Bei Kenntnis dieser Größen kann man die Vollständigkeit der Abscheidung bei Änderung der verschiedensten physikochemischen Parameter berechnen. Andererseits spielen diese Konstanten auch eine Rolle bei Berechnungen des Trennungsvorganges durch Extraktion oder die Methoden der trennenden Chromatographie.

Neben den potentiometrischen, polarographischen und spektrophotometrischen Verfahren hat die Methode der radioaktiven Indikatoren in den letzten Jahren vielfach Anwendung auf die Untersuchung der Stabilität von Komplexen gefunden.

Ein Pionier auf diesem Gebiet ist A. A. GRINBERG, der vor mehr als 13 Jahren eine Methode zur Abschätzung der Stabilität von Ionenkomplexen an Hand der Geschwindigkeit des Isotopieaustausches der äußeren Atome und Radikale mit den Ionen der Komplexbildner entwickelte (73, 74).

Die Methode von GRINBERG wird heute von einer Reihe ausländischer Gelehrter zur Untersuchung der Geschwindigkeit des Isotopieaustausches unter Beteiligung von Komplexionen verwendet. Als Beispiel nennen wir die umfangreichen Untersuchungen von ADAMSON u. a. (75) über die Stabilität einer Reihe von Zyankomplexen des Chroms, des Kobalts, des Eisens, des Mangans, des Quecksilbers, des Molybdäns und des Nickels. In dieser Arbeit wird  $\text{HCN}$ , markiert durch das Isotop  $\text{C}^{14}$ , verwendet.

In mehreren Arbeiten benützt man zur Untersuchung der Dissoziation von Komplexen Zusätze von Ionenaustauscherharzen. Mit diesem Verfahren untersuchten beispielsweise SCHUBERT und RICHTER die Dissoziation von Zitratkomplexen des Bariums (76).

Wie aus unserem kurzen Überblick hervorgeht, findet die Methode der markierten Atome in verschiedenen Zweigen der analytischen Chemie vielfache Verwendung.

Wir haben uns oben auf wenige Beispiele beschränkt und verweisen den Leser, der sich eingehender mit diesem Gebiet beschäftigen möchte, auf andere umfassendere Artikel (77—79), in denen er weiteres Material finden kann.

Übersetzt von H. VOGEL.

## Literatur

- (1) A. I. BRODSKI, Chemie der Isotope, Moskau 1952.
- (2) A. M. GAUDIN, J. H. PANNEL, Anal. Chem. **20**, 1154, 1948.
- (3) O. J. RUSSEL, Brit. J. Appl. Phys. **3**, 47, 1952.
- (4) T. MICHALJOWA, Zurn. exp. teor. Fiz. **15**, 765, 1945.
- (5) A. A. DRÖBKOW, Doklady Akad. Nauk **68**, 177, 1949.
- (6) W. I. SPIZYN, Zs. Russ. Phys. Chem. Ges. **49**, 357, 1917.
- (7) W. I. SPIZYN u. W. I. BARANOW, Radiochemie. Sammelb. v. Arb. d. Mosk. Staatl. Univ. Moskau 1952, S. 16.
- (8) L. S. KOLOWRAT-TSCHERWINSKI, Arb. d. Radium-Exp. d. Ak. d. W. Petrograd 1918.
- (9) W. G. CHLOPIN, M. A. PASWIK, Arb. z. Erforsch. d. Rad., Leningrad 1928.
- (10) W. I. BARANOW, Arb. d. Radiuminst. Leningrad 1930.
- (11) H. HELMICK, J. Am. Chem. Soc. **43**, 2003, 1921.
- (12) R. EVANS, Rev. Sci. Instr. **6**, 99, 1935.
- (13) M. CURIE, Radioaktivität, Gostechisdat M. 1947.
- (14) W. I. BARANOW, K. B. SABORENKO, A. N. NESMEJANOW, Radiochemie. Sammelb. v. Arb. d. Mosk. Staatl. Univ. Moskau 1952.
- (15) M. MARTIN, R. DAUDEL, C. R. **220**, 659, 1945.
- (16) J. BOYD, Uspechi Fiz. Nauk **40**, 440, 1950.
- (17) L. MYSSOWSKI u. P. TSCHISCHOW, Z. Phys. **44**, 408, 1927.
- (18) L. MYSSOWSKI u. A. SHDANOW, Nature **143**, 794, 1939.
- (19) M. J. DEISENROT-MYSSOWSKAJA, Arb. d. staatl. Rad. Inst. Leningrad 1930.
- (20) A. DEMAY, A. LEPAPE, M. GESLIN, C. R. **282**, 1550—52, 1951.
- (21) A. A. GRINBERG, Uspechi Chim. **9**, 771, 1940.
- (22) H. BROWN, E. GOLDBERG, Science **109**, 347, 1949.
- (23) H. BROWN, E. GOLDBERG, A. E. C. U. **495**.
- (24) D. HARRIS, E. TOMPKINS, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2792, 1947.
- (25) C. TOBIAS, R. DUNN, A. C. E. D. **2099**, B, 1948.
- (26) A. SMALES, L. BROWN, Chem. Industry, Nr. **23**, 441, 1950.
- (27) T. I. TAYLOR, W. W. HAVENS, Nucleonics **6**, 54—56, 1950.
- (28) K. DAUDEL, C. R. **218**, 314, 1944.
- (29) M. ARDENNE, Physikalische Grundlagen der Anwendung radioaktiver und stabiler Isotope, Moskau 1948.
- (30) J. MARTELLY, P. SÜE, Bull. Soc. Chim. Fr. **157**, 103, 1946.
- (31) K. WALKER, A. F. C. Declas. Doc. MDDC., 362, 1946.
- (32) W. F. LEVERTON, W. G. SHEPHERD, J. Appl. Phys. **23**, 787—93, 1952.
- (33) K. KRAUS, G. MOORE, J. Am. Chem. Soc. **71**, 38—55, 1949.
- (34) A. C. WAHL, N. A. BONNER, Radioactivity applied to Chemistry, New York, 1951.
- (35) F. HENRIQUES, C. MARGNETTI, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 415, 1946.
- (36) W. M. GARRISON, J. G. HAMILTON, Chem. Rev. **49**, 237—72, 1951.
- (37) A. H. W. ATEN, Anal. Chim. Acta **2**, 492, 1948.
- (38) H. E. HUGHES, J. O. MALOCY, Chim. Eng. Progress **48**, 192, 200, 1952.
- (39) M. S. ZWET, Chromatographische Adsorptionsanalyse. Verl. d. Ak. d. W. d. UdSSR. 1946.
- (40) J. M. BRUMBERG, I. N. BERESHNAJA, W. P. DUTKINSKI, S. J. MANOILOW, Doklady Akad. Nauk **74**, 747, 1950.
- (41) Sammelband von Artikeln unter Redaktion von J. N. GAPON, Chromatographische Methoden zum Ionennachweis, 1949.
- (42) J. SHULMAN, R. P. KEATING, J. Biol. Chem. **183**, 215, 1950.
- (43) B. KETELLE, J. BOYD, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2800, 1947.

- (44) M. B. NEUMANN, W. N. LEWKOWSKI, A. F. LEKOWNIKOW, *Doklady Akad. Nauk* **81**, 841, 1951.
- (45) J. RABINOWITSCH, *Photosynthese*, Bd. 1, 1951.
- (46) F. HENRIQUES, C. MARGNETTI, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 476, 1946.
- (47) B. W. AIWASOW, M. B. NEUMANN, *Uspechi Fiz. Nauk* **98**, 143, 1948.
- (48) E. DURHAM, G. MARTIN, H. SUTTON, *Nature* **164**, 702, 1949.
- (49) A. LANGER, *Anal. Chem.* **22**, 1288—90, 1950.
- (50) G. HEVESY, F. PANNY, *Teor. anorg. Chem.* **82**, 322, 1943.
- (51) A. N. NESMEJANOW, *Sađkochemie. Sammelband v. Artikeln der Mosk. Staatl. Univ.*, Moskau 1952, S. 83.
- (52) W. FOMIN, P. MATIAS, K. SABORENKO, *ibid.* S. 107.
- (53) W. FOMIN, K. SABORENKO, M. KOLESNIKOW, *ibid.* S. 111.
- (54) W. I. SPIZYN, I. A. SAWITSCH, A. N. NESMEJANOW, *ibid.* S. 92—98.
- (55) B. WOLKOW, A. N. NESMEJANOW, *ibid.* S. 99.
- (56) G. G. JOKISS, H. S. TAYLOR, *J. Chem. Phys.* **16**, 43, 1948.
- (57) M. B. NEUMANN, W. B. MILLER, A. I. FUDOSIWA, *Doklady Akad. Nauk* **75**, 719, 1950.
- (58) W. G. CHLOPIN, *Arb. d. Kad. Inst. Leningrad* **4**, 34—53, 1955.
- (59) W. G. CHLOPIN, M. S. MERKULOVA, *Izvestija Akad. Nauk, Ser. Chim.* 469—472, 1949.
- (60) W. E. KUCKMAN, W. G. CHLOPIN, *Doklady Akad. Nauk* **65**, 53, 1949.
- (61) W. G. CHLOPIN, M. S. MERKULOVA, *Doklady Akad. Nauk* **65**, 861, 1949.
- (62) W. G. CHLOPIN, M. S. MERKULOVA, *Sađkochemie, Moskau* 1952, S. 140.
- (63) K. FAJANS, *J. appl. Phys.* **12**, 306, 1941.
- (64) W. SCHWEDOW, *Žurn. obšč. Chim.* **17**, 33, 1947.
- (65) W. F. SCHWEDOW, *Nachr. SI d. Leningr. Univ.* **2**, Nr. 4, 12—27, 1947.
- (66) W. F. SCHWEDOW, *Žurn. analyt. Chim.* **3**, 147—52, 1948.
- (67) I. KOLTHOFF, A. O'BRIEN, *J. Chem. Phys.* **7**, 401, 1939.
- (68) O. ERSSACHER, K. FILLIN, *Uspechi Chim.* **3**, 457, 1956.
- (69) W. B. MILLER, M. B. NEUMANN, L. A. SASONOW, *Žurn. analyt. Chim.* **7**, 269, 1952.
- (70) E. HUFFMAN, L. BEAUFAYE, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3179, 1949.
- (71) B. G. HARVEY, H. H. HILL, A. G. MADDOCK, J. L. RAWLINS, *Uspechi Chim.* **17**, 233, 1948.
- (72) D. GRAHAM, G. SEABORG, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2524, 1938.
- (73) A. A. GRINBERG, F. FILINOW, *Doklady Akad. Nauk* **23**, 912, 1939.
- (74) A. A. GRINBERG, *Izvestija Akad. Nauk, Ser. Šis.* **4**, 324, 1940.
- (75) A. ADAMSON, J. WALKER, M. VOLPE, *Abstracts San Francisco Meeting, Amer. Chem. Soc.* **74**, April, 1949.
- (76) J. SCHUBERT, J. BICHTER, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 4259, 1948.
- (77) M. B. NEUMANN, A. N. NESMEJANOW, *Uspechi Chim.* **17**, 401, 1948.
- (78) P. DAUDEL, *Anal. Chim. Acta* **5**, 476, 1951.
- (79) P. SŮE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 9 D, Nr. 3—6, 1951.

## Zuschrift an die Herausgeber

*Unter dieser Überschrift steht unsern Lesern Raum für Kritik und Ergänzung zu den veröffentlichten Beiträgen zur Verfügung.*

Zu den Bemerkungen von W. BRENIG und G. HÖHLER zu der Arbeit:

### „Fragen der gegenwärtigen Quantentheorie elektronischer Leiter“<sup>(1)</sup>

1. Bei der Niederschrift der oben erwähnten Arbeit konnte der Verfasser noch keine Kenntnis von den in den Anmerkungen erwähnten Artikeln von ADAMS und FEUER<sup>2)</sup> haben, da sie erst erschienen, als sich die Arbeit bereits im Druck befand. Mit der Anmerkung 1. von W. BRENIG und G. HÖHLER ist der Verfasser völlig einverstanden. Der wesentliche Inhalt dieser Anmerkung war ihm aber schon bei Niederschrift der Arbeit bekannt. Aus Platzmangel konnte die Formel (4,25) im Artikel des Verfassers nicht eingehend abgeleitet werden. Wir benutzen die Gelegenheit, an dieser Stelle eine Herleitung der Formeln (4,25) und (4,26) zu geben, die sich von der in der Literatur üblichen etwas unterscheidet.

Zu berechnen ist das Matrixelement des Operators des Radiusvektors  $\hat{r}$  des Elektrons in der Darstellung mit der Wellenfunktion

$$\psi(\xi, \zeta; \mathbf{r}) = e^{i[\xi_1 x^{(1)} + \xi_2 x^{(2)} + \xi_3 x^{(3)}]} u(\xi, \zeta; \mathbf{r}), \quad (1)$$

wobei  $\xi$  der Quasiimpuls,  $\zeta$  die Bandnummer,  $\xi_1, \xi_2, \xi_3$  und  $x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}$  die Komponenten der Vektoren  $\xi$  bzw.  $\mathbf{r}$  in dem Koordinatensystem sind, dessen Basis die Grundvektoren  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  des reziproken Gitters bilden. Wie man leicht sieht, ist dann

$$\hat{x}^{(1)} \psi(\xi, \zeta; \mathbf{r}) = -i \frac{\partial \psi}{\partial \xi_1} + i e^{i \xi \mathbf{r}} \frac{\partial u}{\partial \xi_1} \quad (2)$$

Diese Formel ist in der Anwendung besonders bequem, wenn man den Vektor  $\mathbf{r}$  als Summe

$$\hat{\mathbf{r}} = \hat{\chi} + \hat{\omega} \quad (3)$$

darstellt; dabei ist

$$(\xi' \zeta' | \hat{\chi}^{(1)} | \xi'' \zeta'') = i \delta'(\xi'_1 - \xi''_1) \delta(\xi'_2 - \xi''_2) \delta(\xi'_3 - \xi''_3) \delta_{\zeta' \zeta''} \quad (4)$$

<sup>1)</sup> W. BRENIG und G. HÖHLER, Fortschr. d. Phys. **1**, 555, 1954; S. W. WONSSOWSKI Fortschr. d. Phys. **1**, 239, 1954.

<sup>2)</sup> N. E. ADAMS II, Phys. Rev. **85**, 41; **86**, 427, 1952; Journ. chem. Phys. **21**, 2013, 1953; P. FEUER, Phys. Rev. **88**, 92, 1952.

und

$$(\xi' \zeta' | \hat{\omega}^{(1)} | \xi'' \zeta') = i \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz e^{i(\xi'' - \xi')r} u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1''} u (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) \quad (5)$$

Zum Beweis dieser Tatsache braucht man nur (2) in die allgemeine Formel für das Matrixelement der Koordinate, z. B.

$$(\xi' \zeta' | \hat{x}^{(1)} | \xi'' \zeta'') = \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \psi^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \hat{x}^{(1)} \psi (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) \quad (6)$$

einzusetzen und die Orthonormierungsbedingung für die Funktion (1):

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \cdot \psi^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \psi (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) = \\ & = \delta(\xi_1' - \xi_1'') \delta(\xi_2' - \xi_2'') \delta(\xi_3' - \xi_3'') \delta_{\zeta' \zeta''} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\text{sowie} \quad \int_{V_0} dx dy dz \cdot u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) u (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \delta_{\zeta' \zeta''} \quad (8)$$

zu beachten. Hier bedeutet der Index  $V_0$  unten am Integral, daß sich dieses über ein Elementarparallelepiped des Gitters erstreckt. Wir schreiben den Ausdruck rechts in Gleichung (5) ausführlicher:

$$\begin{aligned} & i \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \cdot e^{i(\xi'' - \xi')r} u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1''} u (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) = \\ & = i C \int_{-\infty}^{+\infty} dx^{(1)} dx^{(2)} dx^{(3)} \cdot e^{i(\xi'' - \xi')r} u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1''} u (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) = \\ & = i C \lim_{G \rightarrow \infty} \sum_{l_1, l_2, l_3 = -G}^{G-1} \int_{l_1}^{l_1+1} dx^{(1)} \int_{l_2}^{l_2+1} dx^{(2)} \int_{l_3}^{l_3+1} dx^{(3)} \times \\ & \times e^{i[(\xi_1'' - \xi_1')x^{(1)} + (\xi_2'' - \xi_2')x^{(2)} + (\xi_3'' - \xi_3')x^{(3)}]} u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1''} u (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) = \\ & = i C \lim_{G \rightarrow \infty} \sum_{l_1, l_2, l_3 = -G}^{G-1} e^{i[(\xi_1'' - \xi_1')l_1 + (\xi_2'' - \xi_2')l_2 + (\xi_3'' - \xi_3')l_3]} \times \\ & \quad \times \int_0^1 dx^{(1)} dx^{(2)} dx^{(3)} \cdot u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1''} u (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}) = \\ & = i (2\pi)^3 \delta(\xi_1' - \xi_1'') \delta(\xi_2' - \xi_2'') \delta(\xi_3' - \xi_3'') \times \\ & \quad \times \int_{V_0} dx dy dz \cdot u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1''} u (\xi'', \zeta''; \mathbf{r}). \end{aligned}$$

Hierbei ist  $C$  die konstante JACOBIsche Funktionaldeterminante der Transformation von den üblichen rechtwinkligen Koordinaten  $x, y, z$  zu den Koordinaten  $x^{(1)}, x^{(2)}, x^{(3)}$ ;  $l_1, l_2, l_3$  sind ganze Zahlen. An Stelle von (5) haben wir also

$$(\xi' \zeta' | \hat{\omega}^{(1)} | \xi'' \zeta') = (2\pi)^3 i \delta(\xi'_1 - \xi''_1) \delta(\xi'_2 - \xi''_2) \delta(\xi'_3 - \xi''_3) \times \\ \times \int_{V_0} dx dy dz \cdot u^* (\xi', \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi'_1} u (\xi', \zeta'; \mathbf{r}). \quad (9)$$

Der Ausdruck (5) oder (9) verschwindet also bei  $\xi' \neq \xi''$ . In der Regel verschwindet er jedoch nicht bei  $\zeta' = \zeta''$  (hierauf weisen die Verfasser der Anmerkung hin). Damit (9) bei  $\zeta' = \zeta''$  verschwindet, muß das Gitterpotential besondere zusätzliche Symmetrieeigenschaften (außer den üblichen Translationssymmetrieeigenschaften des Kristalls) besitzen. Um das nachzuweisen, differenzieren wir die Gleichung (8) nach  $\xi_1$ ; wir erhalten

$$\int_{V_0} \left\{ u^* (\xi, \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u (\xi, \zeta''; \mathbf{r}) + \right. \\ \left. + u (\xi, \zeta''; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u^* (\xi, \zeta'; \mathbf{r}) \right\} dx dy dz = 0. \quad (10)$$

Genügt das Gitterpotential der Eigenschaft

$$V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r}),$$

d. h. besitzt das Gitter ein Inversionszentrum (was ziemlich häufig der Fall ist), so sieht man leicht ein, daß die Funktion  $u(\xi, \zeta; \mathbf{r})$  außer der üblichen Translationsperiodizität der Bedingung

$$u^* (\xi, \zeta; \mathbf{r}) = u (\xi, \zeta; -\mathbf{r})$$

genügt. Wir können also folgende Gleichungen hinschreiben:

$$\int_{V_0} u (\xi, \zeta''; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u^* (\xi, \zeta'; \mathbf{r}) dx dy dz = \\ = \int_0^{a_x} dx \int_0^{a_y} dy \int_0^{a_z} dz \cdot u (\xi, \zeta''; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u (\xi, \zeta'; -\mathbf{r}) = \\ = \int_{-a_x}^0 dx \int_{-a_y}^0 dy \int_{-a_z}^0 dz \cdot u (\xi, \zeta''; -\mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u (\xi, \zeta'; \mathbf{r}) = \\ = \int_0^{a_x} dx \int_0^{a_y} dy \int_0^{a_z} dz \cdot u^* (\xi, \zeta''; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u (\xi, \zeta'; \mathbf{r}).$$

In der letzten dieser Gleichungen wurde die Eigenschaft der Translationsinvarianz der Funktion  $u(\xi, \zeta; \mathbf{r})$  benutzt;  $a_x, a_y, a_z$  sind die Kanten des

Elementarparallelepipeds. Unter Benutzung der gewonnenen Gleichung kommen wir zu der Beziehung

$$\int_{V_0} \left\{ u^* (\xi, \zeta'; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u (\xi, \zeta''; \mathbf{r}) + u^* (\xi, \zeta''; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u (\xi, \zeta'; \mathbf{r}) \right\} dx dy dz = 0.$$

In dem Spezialfall  $\zeta' = \zeta''$  geht (10) über in

$$\int_{V_0} u^* (\xi, \zeta; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1} u (\xi, \zeta; \mathbf{r}) dx dy dz = 0.$$

Dies bedeutet, daß (9) oder (5) im gegebenen Fall bei  $\zeta' = \zeta''$  verschwindet. Hierauf weist E. N. ADAMS II ohne Beweis hin (vgl. seine Arbeit in Journ. Chem. Physics 21, 2013, 1953, Anmerkung hinter den Formeln (2—10). Im allgemeinen Fall ergibt sich also bei  $\zeta' = \zeta''$  das Matrixelement der Koordinate nicht nach den Formeln (4,25) und (4,26) in dem Artikel des Verfassers, sondern nach der allgemeineren Formel

$$\begin{aligned} (\xi' \zeta | \hat{x}^{(1)} | \xi'' \zeta) = & i a \frac{\partial}{\partial \xi_1'} \delta (\xi_1' - \xi_2'') \delta (\xi_2' - \xi_2'') \delta (\xi_3' - \xi_3'') + \\ & + i (2\pi)^3 \delta (\xi_1' - \xi_1'') \delta (\xi_2' - \xi_2'') \delta (\xi_3' - \xi_3'') \times \\ & \times \int_{V_0} u^* (\xi', \zeta; \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial \xi_1'} u (\xi'' \zeta; \mathbf{r}) dx dy dz. \end{aligned} \quad (11)$$

Es muß jedoch gesagt werden, daß die Matrixelemente des Operators  $\hat{\omega}^{(1)}$ , die den Übergängen mit  $\zeta' = \zeta''$  entsprechen, d. h. also im wesentlichen die diagonalen Matrixelemente der Koordinate oder ihre Mittelwerte in den stationären Zuständen des Elektrons  $(\xi, \zeta)$  im Gitter bei den physikalisch interessierenden Rechnungen keine Rolle spielen. Beispielsweise kann man leicht zeigen, daß bei der Berechnung der Matrixelemente des Geschwindigkeits- (oder Impuls-)Operators des Elektrons im Gitter der zweite Summand in (11) (auch wenn er von Null verschieden ist) die Grundformel für das diagonale Matrixelement des Geschwindigkeitsoperators (verallgemeinerte Formel von de BROGLIE)

$$\dot{\mathbf{r}} (\xi, \zeta) = \frac{1}{h} \Delta_{\xi} E (\xi, \zeta) \quad (12)$$

nicht beeinflußt.

2. Die zweite Anmerkung von W. BREINIG und G. HÖHLER besteht in der Behauptung, daß sich SLATER, MOTT u. a. des groben Näherungscharakters des Bändermodells sehr wohl bewußt sind. Im wesentlichen stimmt der Verfasser hiermit vollkommen überein. Nichtsdestoweniger wird in den Arbeiten dieser Autoren und ihrer zahlreichen Schüler das Bändermodell sehr oft für detaillierte quantitative und sogar numerische Rechnungen mißbraucht. Vgl. z. B. die bekannte Monographie von F. SEITZ „Modern Theory of Solids“ insbesondere Kapitel XIII u. a. Obwohl der Verfasser den

grundlegenden Untersuchungen von SLATER, VAN VLECK, MOTT, STONER u. a. durchaus die gebührende Anerkennung zukommen läßt, kann er eine kritische Anmerkung zu den unangebrachten detaillierten numerischen Rechnungen nicht unterdrücken, die auf Grund des groben Bändermodells durchgeführt werden und die Leser desorientieren, insbesondere diejenigen, die nicht hinreichend mit allen Feinheiten der modernen quantenmechanischen Theorie der kondensierten Systeme vertraut sind.

3. Ich benutze die Gelegenheit, die Güte der Übersetzung meines Artikels in der Zeitschrift „Fortschritte der Physik“ anzuerkennen, ferner die wertvollen Anmerkungen der Redakteure dieser Übersetzung, besonders im Zusammenhang mit dem Erscheinen neuer Arbeiten zu den in meinem Artikel behandelten Problemen.

Swerdlow sk, UdSSR Uraler Zweigstelle der Ak. d. W. d. UdSSR.

17. Juni 1954

S. W. WONSSOWSKI



**Die plastische Verformung  
von Metallkristallen und ihre physikalischen Grundlagen**

Von P. HAASEN und G. LEIBFRIED

**Inhalt:**

**I. Einleitung**

**II. Theorie der Versetzungen**

1. Versetzungen in der Gleitebene . . . . .	79
2. Elastische Erzeugung von Versetzungen . . . . .	82
3. Einfluß der Gitterstruktur . . . . .	84
4. Teilversetzungen . . . . .	86
5. Bewegungsmöglichkeiten von Versetzungen . . . . .	87
6. Verschiebungen und Spannungen . . . . .	89
7. Energetische Beziehungen . . . . .	91
8. Kräfte auf eine Versetzung . . . . .	92
9. Versetzungsreaktionen . . . . .	96
10. Versetzungsknoten . . . . .	98
11. Schneiden von Versetzungslinien . . . . .	100
12. Erzeugung von Versetzungen durch Quellen . . . . .	101
13. Anordnung der durch eine Quelle erzeugten Versetzungen . . . . .	103
14. Einige Beispiele für andere Versetzungsanordnungen . . . . .	105
15. Dynamik von Versetzungen . . . . .	106

**III. Experimentelle Ergebnisse**

**zur Verformung von metallischen Einkristallen**

1. Zur kristallographischen Auswahl der Gleitsysteme . . . . .	109
2. Verfestigungskurve . . . . .	110
3. Gleitlinien und Deformationsbänder . . . . .	125
4. Veränderungen des Kristallinneren durch die Gleitung . . . . .	134
a) Röntgenstreuung . . . . .	135
b) elektrischer Widerstand . . . . .	138
c) Energieinhalt . . . . .	141

**IV. Diskussion theoretischer Ansätze zu einer Versetzungstheorie  
der plastischen Verformung**

1. Erzeugung von Versetzungen und Hindernisse für ihre Bewegung . . . . .	142
2. Struktur des unverformten Kristalls . . . . .	144
3. Elastische Grenze (kritische Schubspannung) . . . . .	145
4. Gleitvorgänge und Verfestigung . . . . .	147

**V. Literaturverzeichnis**

**Vorbemerkung:** Im Laufe der letzten 20 Jahre haben zahlreiche experimentelle und theoretische Untersuchungen den grundlegenden physikalischen Vorgang bei der plastischen Verformung von Kristallen herausgearbeitet. Es hat sich gezeigt, daß die plastische Verformung durch die Bewegung von speziellen Gitterstörungen, den Versetzungen, hervorgerufen wird. Im einleitenden Abschnitt wird erläutert, wie die experimentellen Tatsachen nahelegen, den Begriff der Versetzung einzuführen. Es werden dabei auch andere Kristalleigenschaften, die unmittelbar mit der Existenz von Versetzungen zusammenhängen, besprochen. Diejenigen Eigenschaften von Versetzungen, die man kennen muß, um die Vorgänge während der Verformung zu verstehen, werden im zweiten Abschnitt zusammengestellt. Die mathematische Durchführung der Versetzungstheorie ist jedoch unterdrückt; statt dessen haben wir versucht, das Wesentliche durch Abbildungen zu veranschaulichen. Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse zur plastischen Verformung werden im dritten Abschnitt besprochen. Besonderer Wert wird dabei auf die neueren Ergebnisse seit Erscheinen des klassischen Buches von E. SCHMID und W. BOAS (*III, 1*) gelegt. Hier werden einzelne Erscheinungen schon im Versetzungsbild gedeutet. Während man in diesem Rahmen eine Reihe von Experimenten recht gut erklären kann, gibt es jedoch noch keine abgeschlossene, quantitative Theorie, die dem gesamten Erfahrungsmaterial gerecht wird. Im vierten Abschnitt werden neuere Arbeiten zur Versetzungstheorie der plastischen Verformung qualitativ diskutiert. Es wird insbesondere versucht, die Annahmen herauszustellen, die diesen Ansätzen zugrunde liegen.

Wir haben uns auf eine Darstellung der Verhältnisse bei metallischen Einkristallen beschränkt, da nur für diese ausreichendes experimentelles Material vorliegt. Außerdem haben wir Metalle mit hexagonal- und kubisch-dichtester Packung bevorzugt. Eine Diskussion der Fließ- und Kriechvorgänge ist unterblieben.

Der Bericht soll eine Übersicht über die physikalischen Grundlagen der plastischen Verformung vermitteln und in die dazu entwickelten theoretischen Vorstellungen einführen. Er setzt die Kenntnis der Geometrie der Gleitung, wie sie bei SCHMID und BOAS dargestellt ist, voraus. Er sollte auch dem Nichtspezialisten ermöglichen, sich in diesen Problemkreis einzuarbeiten.

## I. Einleitung

Die Standardmethode zur Untersuchung eines Kristalls auf seine plastischen Eigenschaften ist der Zugversuch. Man mißt den Zusammenhang zwischen der Dehnung einer zylindrischen Kristallprobe und der angelegten Zugspannung (Abb. 1). Bei kleinen Spannungen hängt die Dehnung linear von der Spannung ab und geht bei Entlastung vollständig zurück (elastische Gerade). Mit zunehmender Spannung erhält man einen wachsenden Anteil plastischer Dehnung, welche bei Entlastung erhalten bleibt. Der plastische Anteil der Dehnung ist so groß, daß man die elastische Verformung im allgemeinen gegen ihn vernachlässigen kann. Bei Entlastungs- und Wieder-

belastungsversuchen nach erfolgter plastischer Verformung zeigt die Probe nahezu elastisches Verhalten, solange man die maximale Vorlast nicht überschreitet: der Kristall ist verfestigt.

Die Oberfläche eines plastisch verformten Kristalls ist von einem System paralleler Streifen bedeckt (Abb. 2). Diese Erscheinung kann man so deuten, daß der Kristall während der Verformung längs definierter Ebenen (Gleitebenen) in definierten Richtungen (Gleitrichtungen) abgleitet. Die entlang der Gleitebene durch die Abgleitung neu entstehenden Oberflächenteile bilden das beobachtete Streifensystem. Abb. 3 zeigt diesen Sachverhalt an einem Modell. Die Stufenbildung entsprechend Abb. 3, ist an einer elektronenmikroskopischen Schattenrißaufnahme (Abb. 4) deutlich zu sehen. Die eingehende elektronenmikroskopische Untersuchung hat erwiesen, daß diese Vorstellung der Gleitung längs definierter Gleitebenen bis in atomare Dimensionen hinein richtig ist. Gleitebene und Richtung sind durch die Kristallstruktur bestimmt, im allgemeinen treten die dichtest besetzten Netzebenen und Gittergeraden als Gleitelemente auf.

Die entscheidende Spannungsgröße ist nicht die angelegte Zugspannung, sondern die auf das Gleitsystem umgerechnete Schubspannung in Gleitebene und Gleitrichtung. Das zeigt sich z. B. darin, daß von den verschiedenen kristallographisch gleichwertigen Gleitsystemen nur dasjenige tatsächlich sich

betätigt, welches die größte Schubspannung aufweist. Diese Schubspannung ist die dem Gleitvorgang angemessene Spannungsgröße. Es ist zweckmäßig, auch die Dehnung durch eine passende andere Größe, die Abgleitung, zu ersetzen. Die plastischen Verschiebungen erfolgen ja in Gleitrichtung, senkrecht zur Gleitebenennormale. Ist  $\Delta$  die Differenz der Verschiebungen zweier Punkte, die im unverformten Zustand auf einer Gleitebenennormalen im Abstand  $H$  liegen, so ist die Abgleitung  $a = \frac{\Delta}{H}$ . Die

Einführung dieser neuen Größen wird physikalisch dadurch gerechtfertigt, daß die von der Kristallorientierung stark abhängigen Spannungs-Dehnungskurven weitgehend auf die gleiche Schubspannung-Abgleitungskurve reduziert werden können. Die oben angeführten Experimente zeigen, daß die

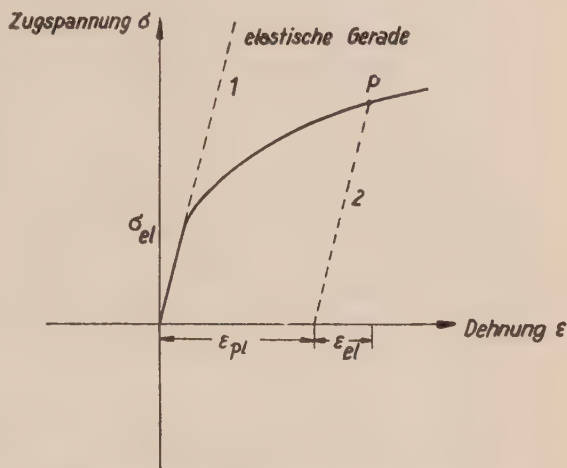


Abb. 1: Zusammenhang zwischen Spannung  $\sigma$  und Dehnung  $\epsilon$  der plastischen Verformung im Zugversuch. Rein elastisches Verhalten entspricht der Geraden 1. Für  $\sigma$  größer als  $\sigma_{el}$  setzt die plastische Dehnung ein. Hat man bis P belastet, so wird bei Entlastung die elastische Gerade 2 durchlaufen.  $\epsilon_{el}$  ist der elastische,  $\epsilon_{pl}$  der plastische Anteil der Dehnung.

Abgleitung sehr stark inhomogen ist, da sie sich auf die betätigten Gleitebenen konzentriert<sup>1)</sup>.

Da der einkristalline Charakter der Probe während der Verformung zunächst erhalten bleibt, besteht der kleinste elementare Gleitschritt in der Gleitung eines Kristalls längs einer Netzebene um eine Gitterkonstante, so wie es in

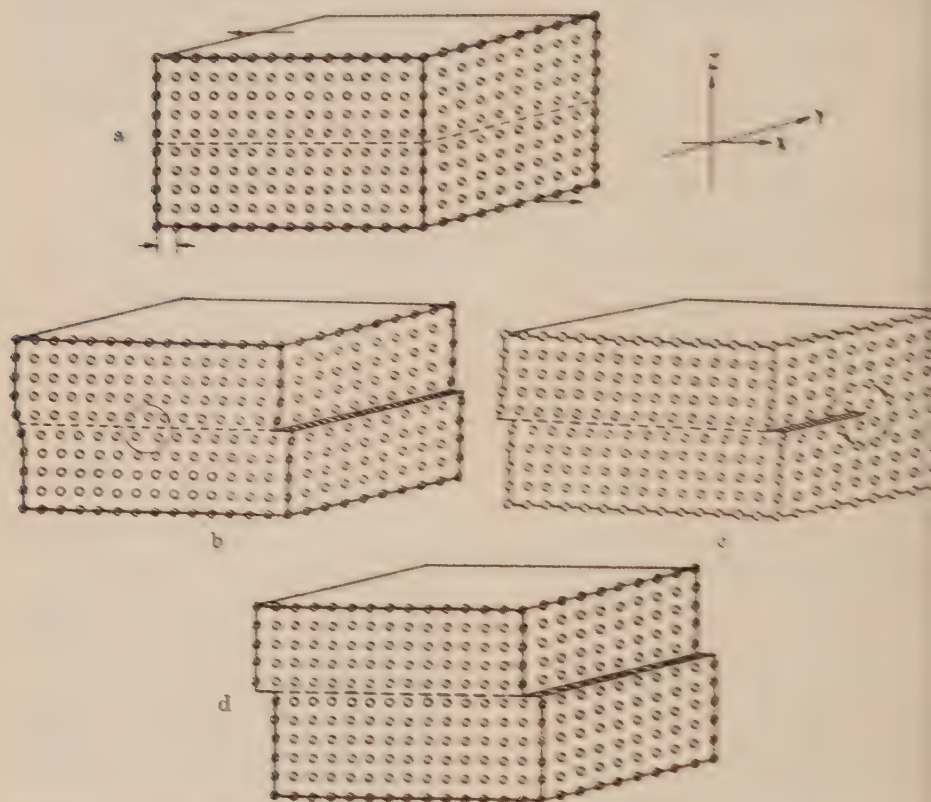


Abb. 5 a—d: Elementarer Gleitschritt im kubisch-primitiven Gitter.

a Ausgangszustand; die Oberflächenkräfte sind durch Pfeile angedeutet.

d Endzustand. Längs der (gestrichelt eingezeichneten) Gleitebene ist eine Versetzung um eine Gitterkonstante erfolgt.

b Eine Stufenversetzung als Zwischenzustand zwischen a und d. Die Versetzung beginnt am rechten Rand und ist bis zur Mitte des Kristalls vorgedrungen.

c Eine Schraubenversetzung als Zwischenzustand zwischen a und d. Die Versetzung beginnt am vorderen Rand und hat die Mitte des Kristalls erreicht.

Abb. 5 für ein kubisch primitives Gitter dargestellt ist. Dieser Übergang vermittelt eine Gleitung ohne Zerstörung der Gitterstruktur.

Um einen Gleitschritt nach Abb. 5 in einem idealen Kristall dadurch zu erzeugen, daß die Gleitung auf der gesamten Gleitebene gleichzeitig statt

<sup>1)</sup> Bei inhomogener Abgleitung sind  $\Delta$  und  $H$  als differentielle Größen aufzufassen.

findet, braucht man Schubspannungen von der Größenordnung des Schubmoduls. Die für eine ausgiebige plastische Verformung benötigten Spannungen sind jedoch etwa um einen Faktor  $10^{-4}$  kleiner.

Eine solche gleichzeitige Gleitung findet also sicher nicht statt. Die Abb. 5 erläutert an zwei besonders einfachen Fällen, wie man die Ausbildung eines elementaren Gleitschrittes in einzelne atomistische Schritte zerlegen kann. Gleitebene ist die Ebene  $z = 0$ , Gleitrichtung die  $x$ -Richtung, die Größe des elementaren Gleitschrittes ist gleich der Gitterkonstanten  $\lambda$ .

Nehmen wir an, daß sich zunächst die beiden der  $y$ -Achse parallelen und der Gleitebene benachbarten Atomreihen der rechten Seitenfläche gegeneinander verschieben und daß sich diese am Rand vorhandene Störung in den Kristall hinein fortpflanzt, so erhalten wir einen Zwischenzustand nach Abb. 5b. Auf der rechten Hälfte der Gleitebene ist die Gleitung bereits erfolgt, auf der linken noch nicht. In beiden Gebieten liegen die Atome passend zueinander, nur dort, wo die Gebiete zusammentreffen, ist das Kristallgitter stark gestört, da auf der Oberseite offenbar eine Atomreihe mehr untergebracht werden muß als auf der Unterseite. Diese Störung (durch eine Umrandung gekennzeichnet) durchzieht den Kristall entlang einer Linie parallel zur  $y$ -Achse. Diese Struktur ist atomistisch stabil; man nennt sie eine Stufenversetzung (edge dislocation) (1, 2, 3). Die Linie der stärksten Störung ist die Versetzungslinie. Eine andere Möglichkeit ist in Abb. 5c aufgezeigt: Hier beginnt die Gleitung an der Vorderseite des Kristalls und hat bereits die vordere Hälfte der Gleitebene erfaßt. Diese Struktur nennt man eine Schraubenversetzung [screw dislocation (4)], die Versetzungslinie ist parallel zur  $x$ -Achse<sup>1</sup>).

Beide Strukturen bewegen sich schon unter sehr kleinen äußeren Schubspannungen, die Bewegungsrichtung ist durch den Pfeil angedeutet. Hat die Versetzungslinie den ganzen Kristall durchlaufen, so erhält man in beiden Fällen als Resultat die Ausführung des gleichen elementaren Gleitschrittes. Ferner liefert jede Bewegung einer Versetzung einen Beitrag zur Abgleitung, auch dann, wenn die Versetzung nicht die ganze Gleitebene durchläuft.

Die Aussage, daß eine Versetzung schon durch kleine Spannungen bewegt wird, gilt nur für Versetzungen, deren Versetzungslinie in sehr großen Abständen von der Kristalloberfläche verläuft. Um eine Versetzung von der Oberfläche in das Kristallinnere zu transportieren, braucht man wieder Spannungen von der Größenordnung des Schubmoduls. Eine mechanische (sowie auch thermische) Erzeugung von Versetzungen in einem idealen Kristall ist daher unter geringen Spannungen nicht möglich.

Wenn die plastische Verformung also durch eine Bewegung von Versetzungen beschrieben werden soll, so muß man annehmen, daß in einem Realkristall von vornherein Versetzungen vorhanden sind. Es gibt eine große Anzahl von Experimenten, die die Richtigkeit dieser Annahme bestätigen. Allerdings weiß man nur wenig darüber, wie die Versetzungsstruktur entsteht. Die speziellen Eigenarten der Versetzungsstruktur in einem Realkristall sind noch weitgehend unbekannt. Man kennt lediglich mittlere Daten. Es sollen

<sup>1</sup>) Die Schraubung ist in Abb. 5c zu erkennen. Die ursprünglich parallelen Atomebenen senkrecht zur  $x$ -Achse bilden nun eine Wendeltreppe um die Versetzungslinie.

hier nur zwei Tatsachen erwähnt werden, die Rückschlüsse auf die im Realkristall vorhandenen Versetzungen zulassen:

Man hat früher die Röntgenstreuung an Kristallen dadurch interpretieren können, daß man sich den Realkristall aus vielen kleinen Körnern mit sehr geringen Orientierungsdifferenzen aufgebaut dachte (Mosaikstruktur). Nun besteht eine Korngrenze zwischen zwei Kristallen verschiedener Orientierung aus einer Anordnung von Versetzungslinien (3, 4, 5), die in der Korngrenze verlaufen. Abb. 6a zeigt die theoretische Versetzungsstruktur einer besonders

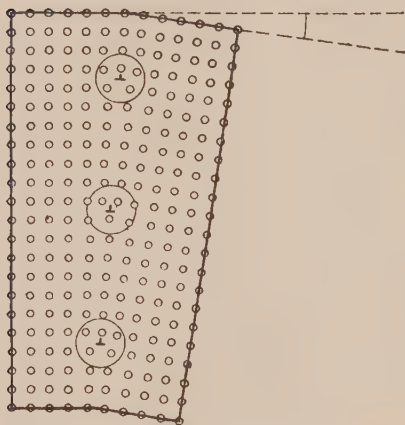


Abb. 6a: Versetzungsstruktur einer Korngrenze. Beschreibung einer Korngrenze durch Stufenversetzungen. An den mit  $\perp$  bezeichneten Stellen ist jeweils oben eine Atomreihe hinzugefügt, d. h. an dieser Stelle liegt eine Stufenversetzung nach Abb. 5b.

einfachen Korngrenze, 6b die Ätzfigur einer solchen Korngrenze, an der die diskontinuierliche Struktur der Grenze deutlich zu erkennen ist. Jede Ätzgrube entspricht einer Versetzung in der Oberfläche, da das Ätzmittel an den atomar ungeordneten Stellen besonders stark angreift. Jede der Kleinwinkelkorngrenzen der Mosaikstruktur besteht also aus Versetzungslinien. Eine Abschätzung ergibt, daß etwa  $10^8$  Versetzungslinien  $1 \text{ cm}^2$  Kristallfläche durchsetzen sollten<sup>1)</sup>.

Die Untersuchungen des Kristallwachstums zeigen (6), daß hier die Schraubenversetzungen eine entscheidende Rolle spielen. Die Anlagerung neuer Atome auf einer Netzebene (etwa an der rechten Seitenfläche des Kristalls in Abb. 5a) ist ungünstig, da die Bindung an diese Ebene nur schwach ist. Ist dagegen eine Schraubenversetzung vorhanden, so ist eine Anlagerung entlang der schraffierten freien Ober-

fläche in Abb. 5c ungleich günstiger, da die Bindung wegen der erhöhten Nachbarzahl an dieser Stelle stärker ist. Fügt man eine ganze Netzebene hinzu, so bleibt offenbar der Charakter der Oberfläche erhalten, die Versetzungslinie ist um eine Gitterkonstante verlängert. Diesen Vorgang der Anlagerung in Schraubenversetzungen kann man unmittelbar auf der Oberfläche von Kristallen beobachten.

Die röntgenographisch ermittelten Versetzungsdichten reichen aber bei weitem nicht aus, um die beobachteten Abgleitungen zu erzeugen. Man braucht also einen Mechanismus, der unter kleinen Spannungen neue Versetzungen erzeugt. Aus geeignet gelagerten Versetzungsstrukturen (Quellen) lassen sich nun wirklich bei geringen Spannungen neue Versetzungen erzeugen.

<sup>1)</sup> Der Abstand der Versetzungslinien ist vergleichbar mit den Abständen zweier Korngrenzen ( $10^{-4} \text{ cm}$ ). Die Mosaikblockgrenzen sind also gar nicht gut definiert. Man neigt daher heute zu der Beschreibung, daß im Realkristall eine statistische Verteilung von Versetzungslinien vorliegt, deren mittlerer Abstand  $10^{-4} \text{ cm}$  ist (37).

Die irreversible Bewegung dieser aus den Quellen neu erzeugten Versetzungen unter dem Einfluß äußerer und innerer Spannungen liefert die plastische Verformung des Kristalls. Die Verfestigung läßt sich dadurch erklären, daß die Versetzungen innere Spannungen erzeugen, die mit der Zahl der erzeugten Versetzungen zunehmen.

Eine Theorie der plastischen Verformung hat sich daher zunächst mit den elementaren Eigenschaften der Versetzungen auseinanderzusetzen. Das geschieht im folgenden Abschnitt. Theoretische Ansätze und Gesichtspunkte werden im IV. Abschnitt behandelt, während der III. Abschnitt eine Übersicht über die experimentellen Erscheinungen gibt, die durch die Theorie erklärt werden müssen.

## II. Theorie der Versetzungen

1. Versetzungen in der Gleitebene. Die in der Einleitung erläuterte Situation der Abb. 7a und 7b kann man auch dadurch beschreiben, daß die Gleitung in der Gleitebene einen bestimmten Bereich erfaßt hat. Dieser

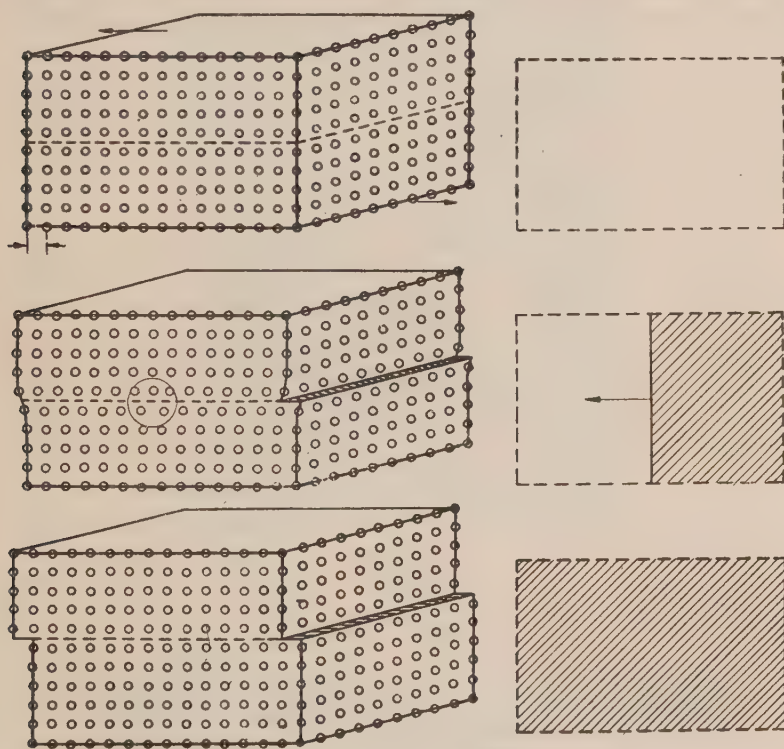
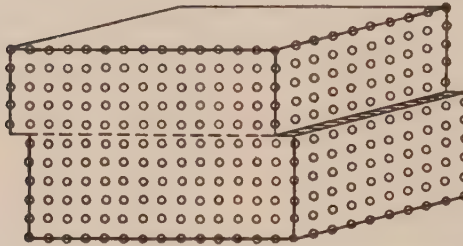
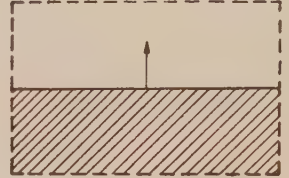
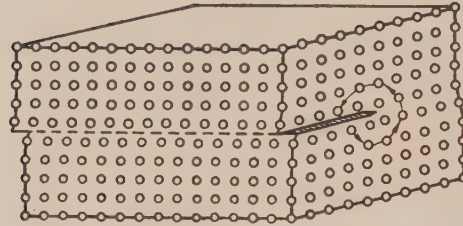
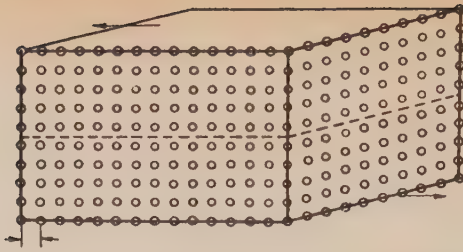
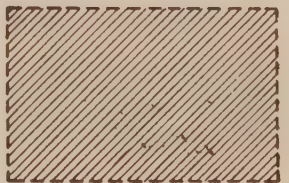
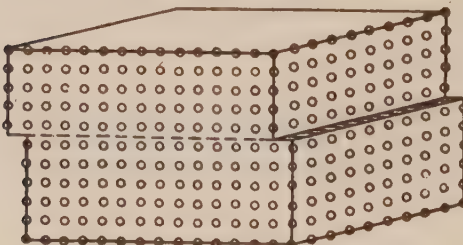
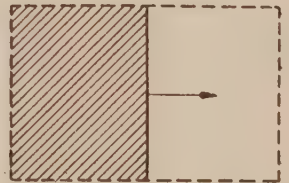
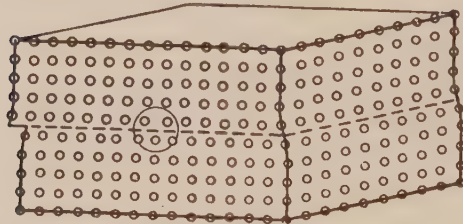
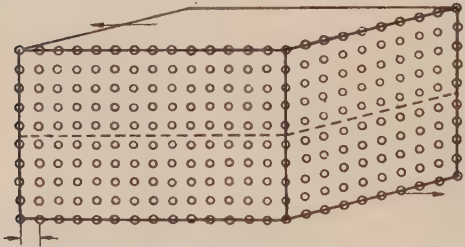


Abb. 7: Die Versetzungslinie berandet die in der Gleitebene erfolgte Gleitung.  
a Stufenversetzung. Gleitung beginnt am rechten Rand.

(in der Abb. 7 schraffierte) Bereich wird durch die Versetzungslinie berandet. In dem betreffenden Gebiet der Gleitebene ist Ober- gegen Unterteil des Kristalls um eine Gitterkonstante verschoben. Das Gebiet vergrößert sich



b Schraubenversetzung. Gleitung beginnt am vorderen Rand.



c Stufenversetzung. Gleitung beginnt am linken Rand

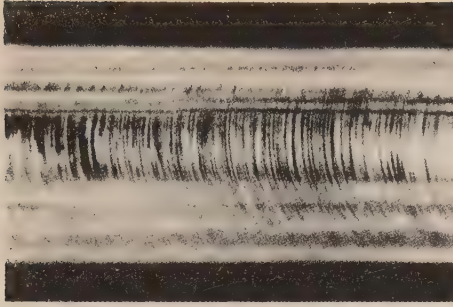


Abb. 2 a

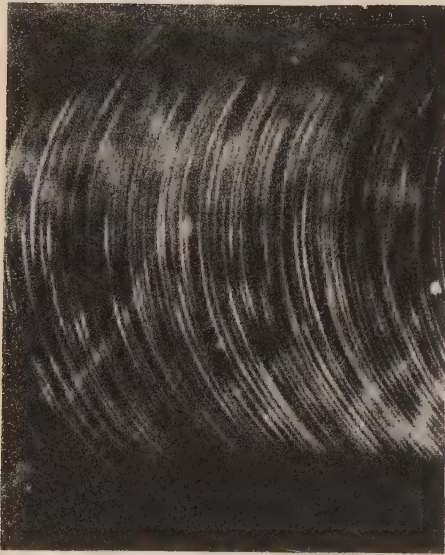


Abb. 2 b



Abb. 2 c

Abb. 2: a Gleitstreifung eines Quecksilberkristalls. Vergrößerung  $6,4 \times$  (nach GREENLAND, Proc. Roy. Soc. 163, 28, 1937).  
b Gleitstreifung eines Aluminiumkristalls. Vergrößerung  $50 \times$ .  
c Ausschnitt aus der Gleitstreifung eines Aluminiumkristalls bei sehr kleinen Verformungen. Vergrößerung  $200 \times$ .

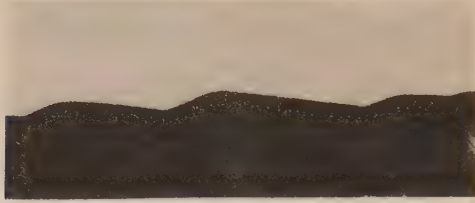


Abb. 4: Schattenrißaufnahme an einem verformten Aluminiumkristall im Elektronenmikroskop. Die Stufenbildung nach Abb. 3d ist deutlich zu erkennen.

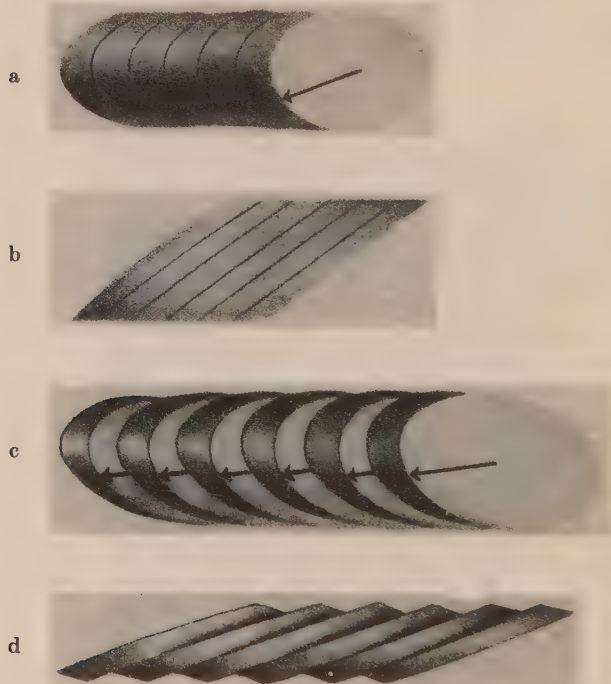


Abb. 3. Modell der Gleitung (nach E. SCHMIDT und W. BOAS, Kristallplastizität. Berlin, Springer 1935).  
 a, b Ausgangszustand. Der zylindrische Kristall ist längs paralleler Ebenen zerschnitten. Die Gleitung erfolgt in diesen Ebenen in Pfeilrichtung.  
 c, d Gegleitener Kristall. In c erkennt man die Gleitsstreifung, in d bei seitlicher Beobachtung die Bildung von Stufen in den abgeglittenen Ebenen.

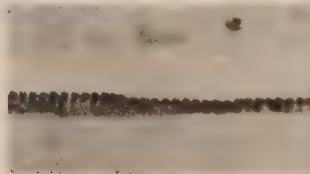


Abb. 6b. Ätzstruktur einer Korngrenze in Germanium (nach VOGEL, PFANN, COREY und THOMAS Phys. Rev. 90, 489, 1953). Jede Ätzgrube entspricht einer Versetzung.

unter Wirkung der äußeren Schubspannung, d. h. die Versetzungslinie bewegt sich in Richtung des Pfeils durch die Gleitebene. Der elementare Gleitschritt ist voll ausgebildet, wenn die Versetzung die ganze Fläche durchlaufen hat.

Diese beiden Möglichkeiten der sukzessiven Erzeugung eines elementaren Gleitschritts sind sehr speziell. Die Gleitung könnte ebensogut am linken Rand beginnen und zum rechten Rand fortschreiten (Abb. 7c). Die zugehörige Versetzung hat den gleichen Aufbau wie die Stufenversetzung der Abb. 7a, nur befindet sich die zusätzliche Atomreihe jetzt auf der Unterseite. Beginnt die Gleitung etwa an beiden Rändern, so bewegen sich die beiden Stufenversetzungen aufeinander zu und kompensieren (vernichten) sich bei ihrer Vereinigung vollständig (Abb. 8a).

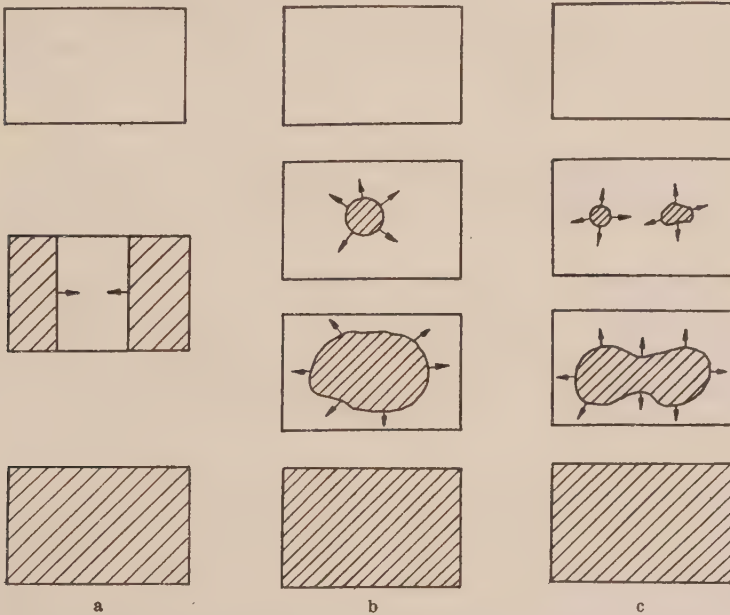


Abb. 8: Gegleitete Gebiete in der Gleitebene bei der Entstehung eines elementaren Gleitschritts.  
a Gleitung beginnt an beiden Rändern. b Gleitung beginnt an einer Stelle im Innern.  
c Gleitung beginnt an zwei Stellen im Innern.

Schließlich kann die Gleitung auch von einer oder mehreren im Innern gelegenen Stellen ausgehen und sich über die ganze Gleitebene ausbreiten (Abb. 8b, 8c). Die Versetzungslinie  $C$  berandet jeweils die bereits gegleiteten Teile; sie kann eine beliebige Linie in der Gleitebene sein (Abb. 9a). Entlang der durch  $C$  umschlossenen Fläche (schraffiert) ist die Oberseite des Kristalls gegen die Unterseite um einen Vektor  $b$  verschoben.  $b$  heißt der Burgersvektor; er hat in dem bisher behandelten Beispiel die Richtung der negativen  $x$ -Achse und die Länge einer Gitterkonstante, er ist also ein Translationsvektor des kubisch-primitiven Gitters. Die Terminologie Ober-, Unterseite bezog sich bisher auf die spezielle räumliche Darstellung. Um davon freizukommen, versteht man zweckmäßig die Linie  $C$  mit einem Umlaufssinn

(Abb. 9b). Zu der durch  $C$  umrandeten Fläche in der Gleitebene gehört dann ein Normalenvektor, der mit  $C$  zusammen eine Rechtsschraube bildet. Als Oberseite definiert man dann die Seite in Richtung des Normalenvektors. Eine beliebige Versetzung in der Gleitebene ist durch ihre Linie  $C$  (mit Richtungssinn) und ihren Burgersvektor  $b$  vollständig beschrieben (4).

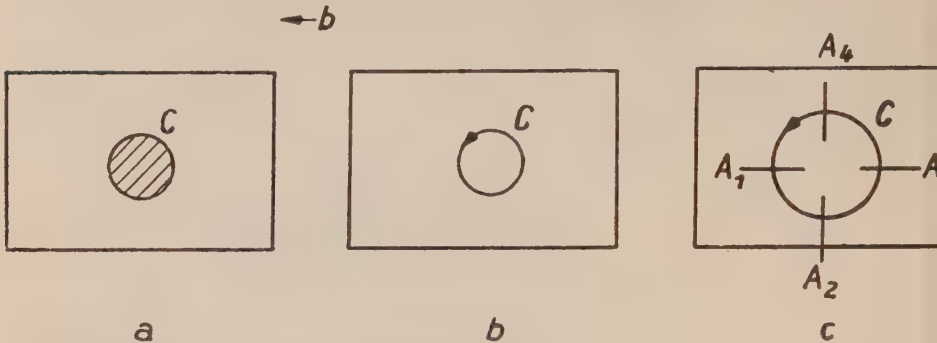


Abb. 9: Beliebige Versetzungslinie in der Gleitebene.

a Die Versetzungslinie  $C$  berandet die um  $b$  gegliederten Teile der Gleitebene.

b Die Versetzung wird durch die Linie  $C$  mit Umlaufssinn und den Burgersvektor  $b$  definiert.

c Die Versetzung hat an den Stellen  $A_1$  und  $A_2$  Stufencharakter, in  $A_3$  und  $A_4$  Schraubencharakter.

Die Versetzungslinie der Abb. 9c hat offenbar, wenn man Schnitte senkrecht zur Zeichenebene betrachtet, an den Stellen  $A_1$  und  $A_3$  Stufencharakter, entsprechend der Abb. 7c und 7a; in  $A_2$  dagegen Schraubencharakter entsprechend der Abb. 7b; und in  $A_4$  ebenfalls Schraubencharakter mit geändertem Umlaufssinn. Wo also  $b$  senkrecht zur Versetzungslinie liegt, hat die Versetzung Stufencharakter, wo  $b$  parallel der Linie liegt, Schraubencharakter.

2. Elastische Erzeugung von Versetzungen (3, 7). Atomistisch kann man nach dem Vorausgehenden eine Versetzung offenbar so erzeugen: Man faßt zunächst die der Gleitebene benachbarten Atome an und verschiebt die innerhalb der Versetzungslinie liegenden Atome relativ zueinander um  $b$ . Entlang der Gleitebene hat man dann die normale Struktur des ungestörten Gitters, abgesehen von der unmittelbaren Umgebung der „Versetzungslinie“ selbst, in der das Gitter stark gestört ist<sup>1)</sup>. Läßt man die Atome nun los, so ordnen sie sich in der stark gestörten Zone um, während außerhalb der Versetzungs-„Linie“ nur kleine Abweichungen vom unverspannten Zustand auftreten. Die auf diese Weise erzeugte Störung ist atomistisch stabil.

Aus diesem Grunde kann man die schwache Störung des Gitters außerhalb der Versetzungslinie mit den Hilfsmitteln der Elastizitätstheorie behandeln, die den Kristall als Kontinuum ansieht und seine Gitterstruktur außer acht läßt. Die „elastischen Eigenschaften“ einer Versetzung reichen im allgemeinen aus, um ihr Verhalten zu beschreiben.

<sup>1)</sup> Die Versetzungslinie ist natürlich so nur mit einer Unschärfe von einer Gitterkonstante definiert.

Als Beispiel soll die elastische Herstellung der Stufenversetzung in Abb. 7b auf drei verschiedene Weisen behandelt werden (Abb. 10a—d).

1. Man schneide einen feinen Spalt längs der Gleitebene (im schraffierten Bereich der Abb. 7b) bis zur Versetzungslinie und verschiebe Ober- gegen Unterseite um  $b$ . Damit man diese Operation überhaupt ausführen kann, entfernt man vorher etwas Material aus der Umgebung der Versetzungslinie, z. B. einen Zylinder vom Radius  $R_i$  (etwa Gitterkonstante); in diesem Gebiet der starken atomistischen Störung versagt die elastische Theorie und muß

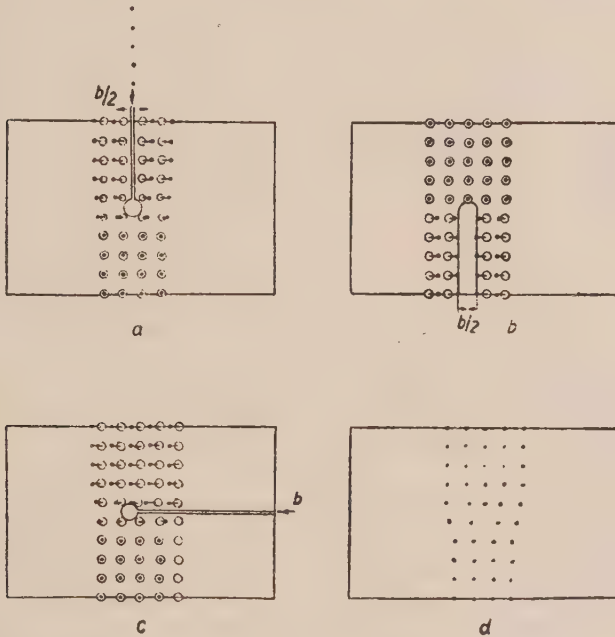


Abb. 10: Elastische Erzeugung einer Stufenversetzung.

a durch Einfügen einer Atomreihe, b durch Herausnehmen einer Atomreihe.

c durch Verschieben längs der Gleitebene.

d Bei allen drei Operationen entsteht die gleiche Stufenversetzungsstruktur.

durch atomistische Betrachtungen ersetzt werden. Die atomistische Stabilität dieser Operation beschreibt man dadurch, daß man die beiden Spaltflächen nach der Verschiebung (durch „Verlöten“) künstlich fixiert (Abb. 10c).

2. Man schneide den Spalt über der Versetzungslinie, verschiebe die beiden Spaltflächen relativ zueinander um  $b$ , füge in den so entstandenen freien Raum Material der Breite  $b$  (eine Atomreihe) ein und verlöte (Abb. 10a).

3. Man schneide unterhalb der Versetzungslinie einen Spalt der Breite  $b$  aus, füge die Spalttränder zusammen und verlöte (Abb. 10b).

Diese drei so verschieden anmutenden Operationen ergeben im Endeffekt alle die gleiche Stufenversetzungsstruktur (Abb. 10d). Auch der elastische Zustand ist in allen Fällen der gleiche. Da es nur auf die relative Verschiebung der beiden Spaltflächen ankommt, so ist teilweise in den Abbildungen eine

symmetrische Verteilung von  $b$  auf beide Spaltflächen vorgenommen worden, da dann die Atombewegung bei der Verschiebung am leichtesten erkennbar wird.

Schließlich kann man einsehen, daß der elastische Zustand völlig unabhängig davon ist, wie man die Spaltfläche wählt, durch deren Verschiebung man die Versetzung erzeugt (Abb. 11). Die allgemeine Vorschrift ist dann so: Man nehme irgendeine Fläche  $F$  mit der Versetzungslinie  $C$  als Randkurve, schneide einen Spalt längs  $F$ , halte die „Unterseite“ der Spaltfläche fest, verschiebe die Oberseite um  $b$  und verlöte<sup>1)</sup>. Wo die Spaltflächen sich bei dieser Operation durchdringen würden, entferne man vorher das entspre-

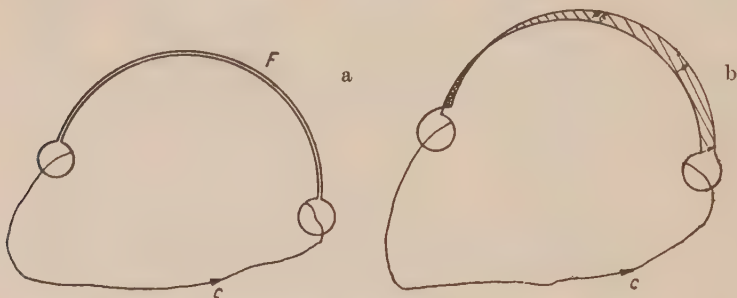


Abb. 11: Elastische Erzeugung einer beliebigen Versetzung.

a Man schneidet einen feinen Spalt längs einer durch  $C$  gehenden Fläche.

b Man verschiebt die „Oberseite“ um  $b$  und hält die Unterseite fest.

In dem doppelt schraffierten Gebiet hat man vorher das Material zu entfernen, in dem einfach schraffierten Bereich hat man nachträglich Material hinzuzufügen.

chende Material (Erzeugung der Stufenversetzung nach Abb. 10b), wo sich die Spaltflächen dagegen voneinander entfernen, füge man das entsprechende Material hinzu (Erzeugung der Stufenversetzung nach Abb. 10a).

Diese Definition gilt nicht nur für die bisher allein betrachteten Versetzungslinien in der Gleitebene, sondern läßt sich ganz allgemein auch für beliebige räumliche Versetzungslinien verwenden. Daß der elastische Zustand von der Lage der Spaltfläche unabhängig ist, bedeutet, daß auch die allgemeine Versetzung vollständig durch ihre Linie und ihren Burgersvektor beschrieben wird.

3. Einfluß der Gitterstruktur (8). Im Rahmen der elastischen Kontinuumstheorie ist  $b$  willkürlich. Die Gittertheorie erzwingt eine Auswahl von Burgersvektoren. Nur dann, wenn  $b$  ein Translationsvektor<sup>2)</sup> des betreffenden Gitters ist, besteht entlang  $F$  nach der elastischen Erzeugung der Versetzung wieder die ursprüngliche Ordnung des Gitters.

Die Energie  $E$  einer Versetzung besteht aus einem elastischen Anteil  $E_{el}$  und einem atomistisch zu berechnenden Anteil  $E_c$ .  $E_c$  ist die atomistische Energie

<sup>1)</sup> Da es nur auf die relative Verschiebung der Spaltflächen ankommt, kann man ebensogut die „Oberseite“ festhalten und die Unterseite um  $-b$  verschieben. D. h. wenn man den Umlaufssinn von  $C$  und das Vorzeichen von  $b$  umkehrt, erhält man die gleiche Versetzung.

<sup>2)</sup> Durch Verschiebung um einen Translationsvektor wird das Gitter in sich selbst überführt.



definiert. Solche Versetzungen heißen unvollständige oder Teilversetzungen (imperfect, partial, half-dislocations).

4. Teilversetzungen (8, 9). Die einfachsten, später auch benötigten Beispiele bietet die kubisch-(flächenzentrierte) und die hexagonal-dichteste Packung, deren Aufbau man in der folgenden Weise beschreiben kann (Abb. 12). Beginnt man mit der dichtesten Packung in einer Ebene (A-Lagen)

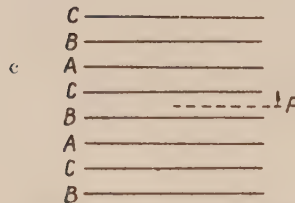
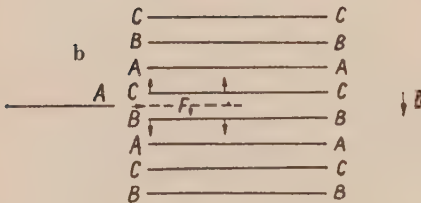
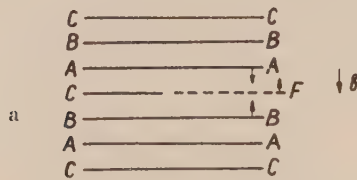


Abb. 13: Unvollständige Versetzungen im kubisch flächenzentrierten Gitter.

- a Entnahme einer C-Ebene.  
b Hinzufügen einer A-Ebene.  
c Verschiebung längs einer dichtesten Ebene.

so kann man weitere dichtest gepackte Ebenen darüber aufbauen, hat dafür aber zwei Möglichkeiten (B- und C-Lagen). Die hexagonale Packung entsteht durch periodische Aneinanderreihung von A-B-Ebenen, die kubische Packung besteht aus einer periodischen Folge von A-B-C-Ebenen.

Abb. 13 zeigt einige einfache Möglichkeiten im kubischen Gitter, bei denen  $b$  kein Translationsvektor ist.

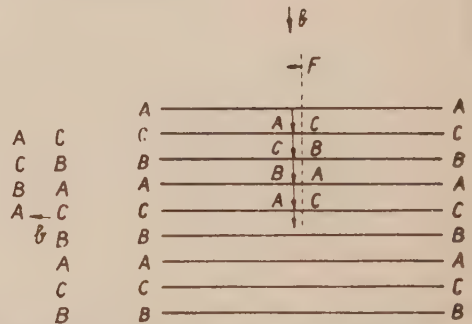


Abb. 14: Die Fläche  $F$  liegt nicht in einer dichtesten Ebene. Burgersvektor und Versetzungsline sind dieselben wie bei Abb. 13a und b. Bei Verschiebung um  $b$  entsteht längs  $F$  ein Gebiet stark gestörter Ordnung.

a) Entfernung einer Ebene (hier einer C-Ebene) und Zusammenbiegen des Spaltes. Symbolische Schreibweise:  $A \ B \ C \ A \ B \ C$   $b = \frac{1}{3} \mathfrak{I}_k \parallel \mathfrak{F}$

b) Einfügung einer A-Ebene:  $C \ A \ B \mid C \ A \ B$   $b = \frac{1}{3} \mathfrak{I}_k \parallel \mathfrak{F}$

c) Verschiebung entlang  $F$   $C \ A \ B \mid A \ B \ C$   $b = a_{CA} \perp \mathfrak{F}$

$F$  liegt jeweils in einer dichtest gepackten Ebene. Beim Durchgang durch  $F$  findet man eine gestörte Gitterstruktur. Die strukturelle Beziehung zwischen benachbarten Ebenen ist ungestört. Aber alle drei Typen enthalten je zwei Ebenen, deren Nachbarbenen so liegen wie im hexagonalen Gitter. Diese Ebenen sind durch daruntergesetzte Punkte gekennzeichnet. Die Durchgangsstruktur für  $a$  und  $b$  ist verschieden, obwohl Versetzungslinie und Burgersvektor gleich sind. Die Versetzung ist erst durch die Angabe von  $F$  vollständig bestimmt. Hier ist  $E = E_{el} + E_C + E_F$ , wobei man aber annehmen kann, daß  $E_F$  für die speziell diskutierten Fälle vergleichsweise klein ist, da die Nachbarordnung in  $F$  ungestört ist.

Würde man die Fläche  $F$  aus der dichtesten Ebene herauslegen (Abb. 14), so würde dadurch die Ordnung in  $F$  nach der Erzeugung der Versetzung stark gestört sein, da sich nun verschiedene Ebenen in der Spaltfläche gegenüber liegen.  $E_F$  ist also hier sehr groß, es wird minimal, wenn  $F$  parallel den dichtest gepackten Ebenen liegt<sup>1)</sup>. Aus energetischen Gründen liegt also  $F$  in einer dichtesten Ebene, die Umrandung  $C$  ist eine ebene Kurve.

Im hexagonalen Kristall wäre entsprechend:

a) A B  $\Delta$  B A B

C

b) A B | A B A B       $b = \frac{1}{2} \mathfrak{A}_h \parallel \mathfrak{F}$

c) A B | C A C A       $b = a_{AC} \perp \mathfrak{F}$ .

Fall a) ist nicht möglich, da hier zwei  $B$ -Ebenen aufeinander liegen würden. Daher muß man vor Entnahme der  $A$ -Ebene dafür sorgen, daß die Atomlage der beiden zusammenzubringenden Spaltflächen zueinander passen.

Die Entnahme einer Teilebene erfordert also eine zweifache Operation:

A B  $\Delta$  | C B C B     $b = a_{BC} + \frac{1}{2} \mathfrak{A}_h$     oder    A B  $\Delta$  | A C A C     $b = a_{DA} + \frac{1}{2} \mathfrak{A}_h$

kann also durch zwei Versetzungen beschrieben werden, deren Störbereiche sich aber überdecken und die daher gar nicht getrennt behandelt werden können<sup>2)</sup>.

Diese flächenhaften Gitterfehler nennt man Stapelfehler (stacking faults). Sie sind durch ihre Fläche und  $b$  vollständig definiert.

5. Bewegungsmöglichkeiten von Versetzungen (8, 11). Bei der elastischen Erzeugung einer Versetzung müssen die bei der Spaltverschiebung freiwerdenden oder sich überdeckenden Volumina ausgeglichen werden. Für geschlossene Versetzungslinien (Abb. 15) ist das bei der Erzeugung der Ver-

<sup>1)</sup>  $E_F$  läßt sich aus Messungen der Energie einer Zwillingsgrenze abschätzen. Diese hat die Struktur ABCA $\Delta$ BACBACB, sie enthält eine Ebene mit hexagonaler Nachbarstruktur.  $E_F$  sollte also das doppelte der entsprechenden Korngrenzenenergie sein, falls man nur eine Wechselwirkung nächster Nachbarn berücksichtigt (10).

<sup>2)</sup> Die entsprechende Operation AB $\Psi$  | CABC im kubischen Gitter liefert eine vollständige Versetzung.

setzung entstehende und nachträglich aufzufüllende Volumen<sup>1)</sup>  $V = \int_F \mathfrak{b} d\vec{r}$   
 $= \mathfrak{b} \cdot \int_C [\vec{r} d\vec{r}]$ , unabhängig von  $F$ .

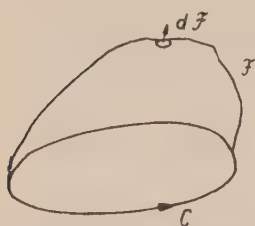


Abb. 15: Zum Volumbedarf bei der Erzeugung einer Versetzung.

Einfache Beispiele sind:

- a) Versetzung in ihrer Gleitebene.  $V = 0$ , da  $\mathfrak{b} \perp d\vec{r}$ . Legt man  $F$  in die Gleitebene, so sieht man auch direkt, daß man bei der Erzeugung nirgendwo Material benötigt.
- b) Kubisch-primitiver Kristall. Es sammeln sich entlang einer (100)-Ebene Gitterleerstellen an [Kondensation von Löchern auf einer Ebene  $\{1\bar{2}\}$ ]. Das

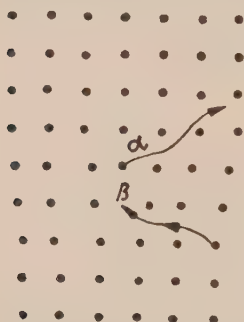


Abb. 16: Diffusion einer Stufenversetzung. Bei Abtransport der Atomreihe  $\alpha$  entstehen Zwischengitteratome, und die Versetzung bewegt sich um eine Gitterkonstante nach oben. Beim Heranführen von Atomen auf  $\beta$ -Plätze entstehen Löcher im Gitter, und die Versetzung bewegt sich um eine Gitterkonstante nach unten.

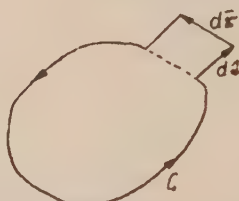


Abb. 17: Volumbedarf bei Bewegung eines Linienelements  $d\vec{r}$  der Versetzungslinie um  $d\vec{t}$ .

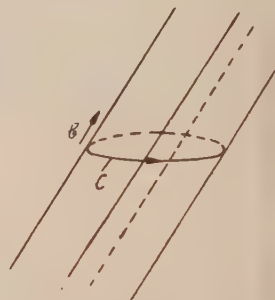


Abb. 18: Die Versetzung kann auf einem durch  $C$  und  $\mathfrak{b}$  erzeugten Zylinder durch gleitende Bewegung in einen reinen Stufenversetzungsring überführt werden.

entspricht der Herausnahme eines Teiles dieser Ebene. Anschließend vereinigen sich die gegenüberliegenden Ufer.  $C$  liegt in der (100)-Ebene,  $\mathfrak{b}$  ist senkrecht auf dieser Ebene und hat den Betrag einer Gitterkonstanten. Die Versetzung hat überall Stufencharakter. Dreht man das Vorzeichen von  $\mathfrak{b}$  oder  $C$  um, so entspricht das einer ebenen Ansammlung von Zwischengitteratomen auf der gleichen Fläche.

c) Kubisch-flächenzentrierter Kristall. Kondensation von Löchern in einer dichtest gepackten Ebene führt zu einer Partialversetzung vom Typus

$AB\bar{C}ABC$ , Ausscheidung von Zwischengitteratomen zu  $AB|CAB$ . Beides führt zu einer geschlossenen Versetzungslinie von reinem Stufencharakter. Im hexagonalen Kristall sind die Verhältnisse analog.

<sup>1)</sup>  $V$  kann positiv oder negativ sein.

Wenn eine Versetzungslinie sich bewegt, so ändert sich im allgemeinen  $V$ . Man muß also Löcher oder Zwischengitteratome schaffen, um dem geänderten Volumenbedarf Rechnung zu tragen. Das erfordert eine zusätzliche Energie, die die Bewegung der Versetzung behindert. Daher sind Bewegungen ohne Änderung von  $V$  bevorzugt.

Der Sachverhalt ist deutlich an einer Bewegung der einfachen Stufenversetzung zu erkennen (Abb. 16). In der Gleitebene kann sich die Versetzung offenbar ohne Erzeugung von Löchern bewegen (gleitende oder konservative Bewegung). Soll die Versetzung auf die nächsthöhere Ebene überführt werden, so muß die mit  $\alpha$  bezeichnete Atomreihe durch einen Diffusionsprozeß abtransportiert und auf Zwischengitterplätzen untergebracht werden. Soll die Versetzung eine Ebene tiefer rücken, so müssen Atome aus dem Gitter an die  $\beta$ -Stelle gebracht werden, und es entstehen Löcher im Gitter. Diese Art von Bewegung heißt nicht konservativ.

Bewegt sich ein differentielles Element  $d\vec{r}$  der Versetzungslinie  $C$  um  $dt$ , so ist der zusätzliche Volumbedarf

$$dV = b \cdot [d\vec{t} d\vec{r}] = d\vec{r} [b d\vec{t}] = dt [d\vec{r} b].$$

Wenn  $d\vec{r}$  also parallel zu  $b$  ist, verschwindet  $dV$ . Eine Versetzung kann daher gleiten auf einem Zylinder, dessen Mantelfläche durch Verschieben von  $C$  in Richtung  $b$  entsteht (Abb. 18)<sup>1)</sup>. Stufenversetzungsteile können nur in Richtung  $b$  gleiten, Schraubenversetzungen dagegen in beliebigen Richtungen, da hier  $b$  parallel zu  $d\vec{r}$  ist.

Die Partialversetzungen müssen gesondert betrachtet werden: Die Versetzung  $CAB|AB$  ist eine Stufenversetzung mit  $b = \frac{1}{3} \mathcal{Z}_k$ , ist aber andererseits an die dichteste Ebene gebunden. Sie kann gar keine gleitende Bewegung ausführen, da diese die Versetzung aus ihrer dichtesten Ebene herausführen würde. Eine solche Versetzung ist daher eine relativ fest verankerte Gitterstörung, die nur durch Diffusion beweglich und nicht gleitfähig ist (sessile dislocation). Dagegen kann eine Versetzung vom Typ  $CAB|ABC$  in der dichtesten Ebene gleiten.

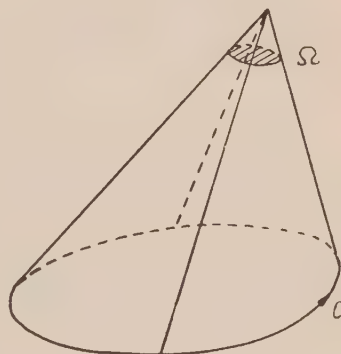


Abb. 19: Raumwinkel  $\Omega$ .

6. Verschiebungen und Spannungen (3, 4, 13, 14, 15, 7). Wir behandeln den Kristall als elastisch isotropes Kontinuum. Das elastische Verschiebungsfeld  $\hat{s}(\vec{r})$  ist die Verrückung eines im unverspannten Zustande an der Stelle  $\vec{r}$  liegenden Punktes (Atoms). Es ist

$$\hat{s}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \cdot \left\{ b \Omega + \oint_C \frac{[b d\vec{r}]}{r - \vec{r}} + \frac{1}{2(1-\mu)} \cdot \text{grad} \oint_C \frac{[b, \vec{r} - \vec{r}]}{|\vec{r} - \vec{r}|} d\vec{r} \right\}$$

<sup>1)</sup> Jede Versetzungslinie läßt sich durch gleitende Bewegung auf diesem Zylinder in einen reinen Stufenversetzungsring überführen. Ist  $V = 0$  (etwa Versetzung in Gleitebene), so verschwindet die Versetzung bei diesem Prozeß.

$\Omega$  ist der Raumwinkel, unter dem die Linie  $C$  von  $r$  aus erscheint (Abb. 19). Läuft man mit  $r$  einmal um die Versetzungslinie herum, so ändert sich der Raumwinkel  $\Omega$  um  $4\pi$ . Diese Vieldeutigkeit kann man beseitigen, wenn man eine beliebige freie Fläche  $F$  durch  $C$  einführt, an welcher  $\Omega$  um  $4\pi$  springt.  $\mu$  ist die POISSONSche Zahl. Der zu  $\Omega$  proportionale Anteil hat genau die bei der elastischen Erzeugung einer Versetzung aufgezeigten charakteristischen Eigenschaften. Nähert man sich  $F$  von oben her, so wird  $\Omega = 2\pi$  und von unten her  $-2\pi$ , d. h. man hat in  $F$  einen Verschiebungssprung um  $b$ , so wie es bei der elastischen Herstellung entlang  $F$  benötigt wird. Die beiden anderen Glieder sorgen dafür, daß die elastischen Gleichungen erfüllt sind und daß keine resultierenden Kräfte und Momente auftreten. Hier ist um die Versetzungslinie kein Material herausgenommen worden ( $R_i = 0$ ). Daher ist diese Lösung natürlich singulär in der Versetzungslinie ( $r = \bar{r}$ ); es zeigt sich aber, daß eine Lösung, die in einer Röhre mit dem Radius  $R_i$  um  $C$  die dort auftretenden atomistischen Kräfte berücksichtigt, nur einen Zusatzterm ergibt, der für  $|r - \bar{r}| \gg R_i$  vernachlässigt werden kann.

Für gerade Versetzungslinien kann man die Integrale elementar auswerten. Liegt die Versetzungslinie in der  $y$ -Achse (Richtung nach positiven  $y$ -Werten), so verschwinden für eine Schraubenversetzung  $b = (0, b_y, 0)$  die  $x$ - und  $y$ -Komponenten der Verschiebung, und es ist

$$s_z = \frac{b_y}{2\pi} \arctg \frac{z}{x};$$

für eine Stufenversetzung<sup>1)</sup>  $b = (b_x, 0, 0)$  ist  $s_y = 0$  und

$$s_x = \frac{b_x}{2\pi} \cdot \left\{ \arctg \frac{z}{x} + \frac{1}{2(1-\mu)} \cdot \frac{xz}{x^2 + z^2} \right\}$$

$$s_z = \frac{b_x}{2\pi} \cdot \left\{ \frac{2\mu - 1}{4(1-\mu)} \ln(x^2 + z^2) - \frac{1}{2(1-\mu)} \cdot \frac{x^2}{x^2 + z^2} \right\}.$$

Für Versetzungen mit gemischtem Charakter  $b = (b_x, b_y, 0)$  hat man die beiden Lösungen zu addieren.

Aus diesen Verschiebungen berechnen sich die Spannungen  $\sigma_{ik}$  (die Indizes  $i, k$  laufen von 1 bis 3 oder über  $xyz$ ;  $\sum_{k=1}^3 \sigma_{ik} df_k$  ist die Kraft in Richtung  $i$  auf ein Flächenelement  $d\vec{f} = (df_x, df_y, df_z)$  längs einer freigelegten Schnittfläche im Innern des Materials) aus

$$\sigma_{ik} = G \cdot \left\{ \frac{\partial s_i}{\partial x_k} + \frac{\partial s_k}{\partial x_i} + \frac{\mu}{1-2\mu} \cdot \delta_{ik} \cdot \sum_{l=1}^3 \frac{\partial s_l}{\partial x_l} \right\}.$$

$G$  ist der Schubmodul. Für die Schraubenversetzung wird

$$\sigma_{xy} = -\frac{Gb_y}{2\pi} \frac{z}{x^2 + z^2}$$

$$\sigma_{zy} = \frac{Gb_y}{2\pi} \frac{x}{x^2 + z^2}$$

<sup>1)</sup> Für die Stufenversetzung der Abb. 7a ist  $b_x = \lambda$ .

für die Stufenversetzung

$$\begin{aligned}\sigma_{xz} &= \frac{Gb_x}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{x(x^2 - z^2)}{(x^2 + z^2)^2} \\ \sigma_{xx} &= -\frac{Gb_x}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{z(3x^2 + z^2)}{(x^2 + z^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \frac{Gb_x}{2\pi(1-\mu)} \cdot \frac{z(x^2 - z^2)}{(x^2 + z^2)^2}\end{aligned}$$

Alle anderen Spannungskomponenten verschwinden.

Diese Darstellungen gelten für einen unendlich ausgedehnten Kristall und ebenso für eine Versetzung in einem endlichen Kristall, solange man sich nur für Entfernungen von der Versetzungslinie interessiert, die klein gegen die Kristallabmessungen sind.

Praktisch von Bedeutung ist die Lage einer Schraubenversetzung parallel einer freien ebenen Oberfläche. Hier liefert die Spiegelung der Versetzungslinie an der Oberfläche die erwünschte Lösung. Zwei Schraubenversetzungen mit gleichem Burgersvektor aber entgegengesetztem Richtungssinn, die in der Ebene  $z = 0$  und in  $x = \pm \xi$  symmetrisch zur Ebene  $x = 0$  liegen, liefern in der Ebene  $x = 0$  überall  $\sigma_{xy} = 0$ .

Da die Oberflächenkräfte in dieser Ebene nur von der Spannungskomponente  $\sigma_{xy}$  geliefert werden, kann man den unendlich ausgedehnten Kristall auch längs  $x = 0$  durchschneiden. Diese Oberfläche ist dann kräftefrei. Auch für Stufenversetzungen liefert dieses Verfahren ein näherungsweise richtiges Resultat.

7. Energetische Beziehungen (13, 14, 16). Die elastische Energie erhält man aus der elastischen Arbeit beim Erzeugen der Versetzung (Zusammenbiegen des Spaltes usw.); statt dessen kann man auch über die elastische Energiedichte integrieren. Einige Beispiele<sup>1)</sup>:

a) Versetzung in der Achse eines Zylinders vom Radius  $R_a$ : ( $b_{||}$  ist die Komponente von  $b$  parallel,  $b_{\perp}$  die Komponente senkrecht zur Achse,  $\epsilon_{el}$  ist die elastische Energie pro Längeneinheit der Versetzungslinie.)

$$\epsilon_{el} = \frac{G}{4\pi} \left\{ \frac{b_{\perp}^2}{(1-\mu)} + b_{||}^2 \right\} \ln \frac{R_a}{R_i}; \quad R_a \gg R_i.$$

Hier kann man die Stufen- und Schraubenanteile direkt ablesen.

b) Versetzung im Abstand  $\xi$  von der Oberfläche eines Halbraumes

$$\epsilon_{el} = \frac{G}{4\pi} \left\{ \frac{b_{\perp}^2}{1-\mu} + b_{||}^2 \right\} \ln \frac{2\xi}{R_i}; \quad \xi \gg R_i$$

c) Versetzung in einer Platte der Dicke  $D$  im Abstand  $\xi$  von der Oberfläche

$$\epsilon_{el} = \frac{G}{4\pi} \cdot \left\{ \frac{b_{\perp}^2}{1-\mu} + b_{||}^2 \right\} \ln \left[ \frac{2D}{\pi R_i} \sin \frac{\pi \xi}{D} \right]; \quad D, \xi, D - \xi \gg R_i$$

<sup>1)</sup> Die im folgenden angegebenen Formeln sind Näherungen.  $R_i$  ist von der Größenordnung einer Gitterkonstanten (vgl. S. 83 oben).

d) Versetzungsring vom Radius  $R$  in der Gleitebene, ( $\mu = 0$ ;  $e = 2,71 \dots$ ).

$$\left. \begin{aligned} E_{el} &= \frac{Gb^2 R}{2} \ln \frac{4R}{e R_i} \\ \varepsilon_{el} &= \frac{E_{el}}{2\pi R} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{4R}{e R_i} \end{aligned} \right\} R \gg R_i$$

Stufen und Schraubenversetzungen unterscheiden sich energetisch nur um einen Faktor  $\frac{1}{1-\mu}$ ; für eine qualitative Übersicht kann man  $\mu$  gleich Null

setzen<sup>1)</sup>. Dann wird die Energie unabhängig vom Charakter der Versetzung proportional zu  $b^2$ . Qualitativ erhält man immer eine elastische Energie der

Form  $\varepsilon_{el} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R_a}{R_i}$ . Wegen der geringen logarithmischen Abhängigkeit

kommt es nicht sehr genau darauf an, welche Werte man für  $R_a$  und  $R_i$  in speziellen Fällen einsetzt. Ein plausibler Wert für  $R_i$  ist die Gitterkonstante (oder auch der Betrag von  $b$ ),  $R_a$  selbst hat die Größenordnung des kleinsten Abstandes der Versetzungslinie von einer freien Oberfläche des Kristalls oder ist von der Größenordnung der kleinsten linearen Abmessungen einer geschlossenen Versetzungslinie. Wegen der geringen Abhängigkeit des Logarithmus vom Argument kann man so eine Linienenergie definieren in all den Fällen, bei denen sich der logarithmische Faktor nicht wesentlich ändert. Setzt man für  $R_a$  etwa  $10^{-4}$  cm und für  $R_i$  einen Wert von 3 AE ein, so wird

$$\varepsilon_{el} \approx \frac{Gb^2}{2}.$$

Die Unsicherheit in der Wahl von  $R_i$  kann man dadurch beseitigen, daß man die atomistische Struktur näherungsweise berücksichtigt. Das liefert zunächst einen definitiven Wert für  $R_i$  und zweitens eine Aussage über die atomistische Energie  $E_C$ , die periodisch mit der Lage der Versetzung variieren muß. Die Minima von  $E_C$  definieren die atomistisch stabilen Lagen im Gitter (38, 39).

So liefert eine genauere Berechnung für eine Schraubenversetzung in der Mitte einer Platte der Dicke  $D$  eines kubisch primitiven Gitters ( $b = \lambda$ ).

$$\varepsilon = \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot \left\{ \ln \frac{2D}{\pi b} + 1 + 2e^{-\pi} \cos \frac{2\pi\xi}{b} \right\}.$$

Die beiden ersten Summanden sind  $\varepsilon_{el}$ , wenn man für  $R_i$  ungefähr  $b$  einsetzt. Der letzte Summand ist die atomistische Energie  $\varepsilon_C$ .  $\xi = 0, \pm b, \pm 2b$  sind hier die Lagen der Versetzungslinie in einer Atomreihe des primitiven Gitters. Die gesamte Energie enthält also noch einen Zusatzterm mit der Periode des Gitters. Sowohl die Größe von  $\varepsilon_C$  als auch die Periode hängen empfindlich von dem Charakter der Versetzungslinie und von der atomistischen Struktur der Gleitebene ab (40). Die speziellen Annahmen über die atomistische Behandlung beeinflussen weitgehend das Resultat, so daß eine Berechnung von  $\varepsilon_C$  mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist.

8. Kräfte auf eine Versetzung (13, 17, 18, 19). Steht der Kristall unter äußeren Spannungen, so enthält die Energie noch einen zusätzlichen Anteil

<sup>1)</sup> Das bedeutet die Annahme inkompressiblen Materials,  $\mu$  ist für Aluminium  $1/3$ .

$E_a$ , der von der Spannung und der Lage der Versetzungslinie abhängt.  $E_a$  ist die Arbeit, welche bei der Verschiebung der Spaltfläche während der elastischen Erzeugung der Versetzung zusätzlich aufgebracht werden muß, weil in der Spaltfläche durch die äußeren Spannungen Oberflächenkräfte vermittelt werden. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei der Stufenversetzung der Abb. 7a. (Abb. 20.) Die  $x$ -Komponente der Oberflächenkraft in der oberen Spaltfläche, gegen die bei der Verschiebung um  $b$  in  $x$ -Richtung zusätzlich Arbeit geleistet werden muß, ist, wenn wir der Einfachheit halber die Spannungen als homogen annehmen,  $\sigma_{xz}^a L \xi$  und daher  $E_a = \sigma_{xz}^a L \xi$ .  $L$  ist die Länge der Versetzungslinie und  $\xi$  die Entfernung vom rechten Rand in Abb. 20. Als „Kraft“  $\mathfrak{F}^a$  auf die Versetzung (sie hat hier nur eine  $x$ -Komponente)

wird man  $-\frac{\partial E_a}{\partial \xi} = K_x^a = \sigma_{xz}^a L b$  und als Kraft auf die Längeneinheit der Linie  $k_x^a = \sigma_{xz}^a b$  definieren.

Diese Kräfte geben zunächst nur die Richtung an, in der die Versetzungslinie sich unter dem Einfluß der äußeren Spannungen bewegen wird, nämlich eine Bewegung, bei der  $E_a$  abnimmt, bei der also die äußeren Kräfte Arbeit an den Gleit-

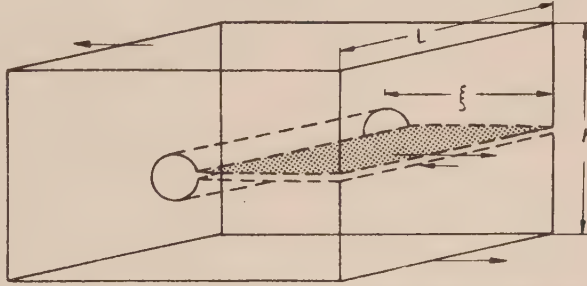
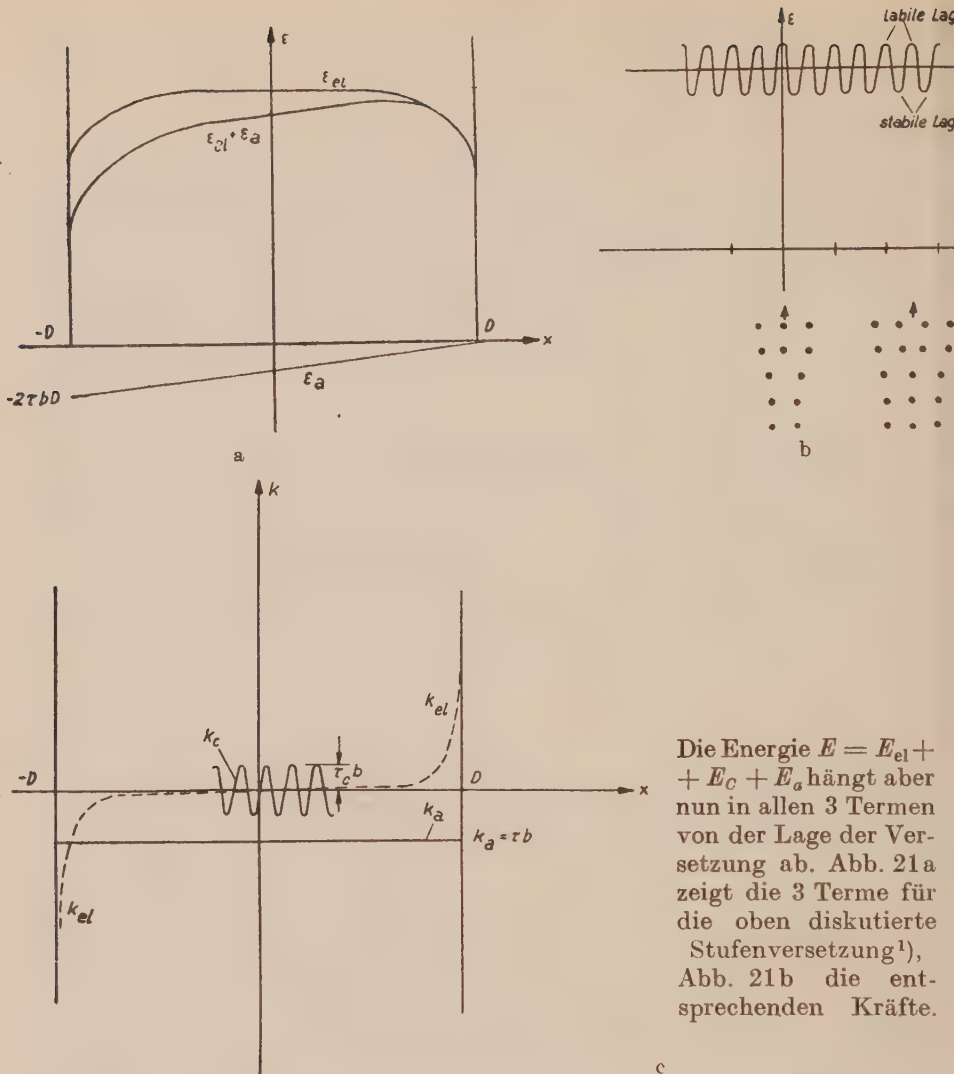


Abb. 20: Erzeugung einer Stufenversetzung unter äußeren Spannungen.

vorgang liefern müssen. Die einzige hier ins Spiel kommende Komponente ist die Schubspannung in der Gleitebene in Gleitrichtung. Das ist die theoretische Begründung der Tatsache, daß nur diese Schubspannung den Gleitvorgang beeinflußt. Für die beliebige Versetzung in der Gleitebene wäre  $E_a = \sigma_{xz}^a \cdot F b$ , wenn  $F$  die von der Versetzung berandete Fläche ist. Bewegt sich die Versetzung ( $F \rightarrow F + \delta F$ ), so ändert sich  $E_a$  um  $\delta E_a = \sigma_{xz}^a \delta F b$ . Diese Arbeit muß von den an der Oberfläche des Kristalls angreifenden äußeren Kräften während der Versetzungsbewegung geleistet werden; daher müssen sich die Oberflächenbegrenzungen des Kristalls über und unter der Gleitebene relativ zueinander um eine Strecke  $\delta A$  so bewegen, daß die Arbeit  $\delta E_a$  geleistet wird, also  $\sigma_{xz}^a \cdot \delta A \cdot F_{GE} = \sigma_{xz}^a \cdot \delta F \cdot b$ . Hier ist  $F_{GE}$  die Gesamtfläche der Gleitebene. Die Verschiebung der beiden Oberflächen gegen einander ist also proportional der Änderung der in der Gleitebene von der Versetzung überstrichenen Fläche:  $\delta A = b \frac{\delta F}{F_{GE}}$ . Wenn also ein Versetzungsring

in der Gleitebene neu entsteht, so ist die Verschiebung der Begrenzungen  $\delta A = b \cdot \frac{F}{F_{GE}}$ . Jede Bewegung liefert also einen Beitrag zur Ableitung

$\delta a = \frac{b \delta F}{V} = \frac{\delta A}{h}$ , wenn  $h$  die Höhe und  $V = F_{GE} \cdot h$  das Volumen des Kristalls ist.



Die Energie  $E = E_{el} + E_c + E_a$  hängt aber nun in allen 3 Termen von der Lage der Versetzung ab. Abb. 21a zeigt die 3 Terme für die oben diskutierte Stufenversetzung<sup>1)</sup>, Abb. 21b die entsprechenden Kräfte.

Abb. 21: Energie und Kräfte für die Stufenversetzung in einer Platte.

a Elastische Energie  $\epsilon_{el}$  und Energie der äußeren Kräfte  $\epsilon_a$ . Der Maximalwert von  $\epsilon_{el}$  in der Mitte der Platte ist  $\frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \cdot \ln \frac{2D}{\pi\lambda}$ .

b Genauer Verlauf von  $\epsilon$  in der Mitte der Platte. Die durchgezogene Horizontale entspricht  $\epsilon_{el}$ , die Schwankungen um diese Gerade kommen durch die atomische Energie  $\epsilon_c$  zustande. Die  $x$ -Achse ist in Abständen von einer Gitterkonstante unterteilt. Für zwei spezielle Lagen der Versetzung sind die entsprechenden Strukturen eingezeichnet.

c Die durch das Gitter ( $k_c$ ), die Brandung ( $k_{el}$ ) und die äußeren Spannungen ( $k_a$ ) vermittelten Kräfte.

<sup>1)</sup>  $\epsilon_c$  ist hier  $\frac{Gb^2}{4\pi(1-\mu)} \cdot 2e^{-\frac{2\pi}{1-\mu}} \cdot \cos \frac{4\pi\xi}{b}$ , hat also die halbe Periode des Gitters und einen viel kleineren Absolutwert als bei der Schraubenversetzung.

Die äußeren Kräfte möchten die Versetzungsbewegen, daß eine Abgleitung im Sinne der äußeren Kräfte erfolgt.  $k_{el}$  wird nur an der Oberfläche groß und zeigt die Tendenz der Versetzung, sich an die Oberfläche zu bewegen und sich dort aufzulösen<sup>1)</sup>.  $k_c$  variiert periodisch im Gitter, verschwindet an den stabilen und labilen Lagen und hat dazwischen ein Maximum ( $k_c^{max} = \tau_c b$ , „Peierlskraft“), das einer Schubspannung  $\tau_c$  entspricht. Erst dann, wenn die äußere Schubspannung  $\tau_a$  größer als  $\tau_c$  ist, kann die Versetzung sich bewegen, d. h. ihre Gleichgewichtslage unter der Wirkung der äußeren Spannungen verlassen. In entsprechender Weise kann man ganz allgemein die Kraft pro Längeneinheit  $\mathfrak{f}$  auf ein Linienelement  $d\vec{r}$  einer Versetzung angeben.  $\mathfrak{f} = \left[ \frac{d\vec{r}}{|d\vec{r}|}, \Sigma \vec{b} \right]$ .

$\Sigma \vec{b}$  ist eine Abkürzung für einen Vektor mit den Komponenten  $(\Sigma \vec{b})_i = \sum_{k=1}^3 \sigma_{ik} b_k$ . Die Spannungen sind an der Stelle der Versetzungs-

linie zu nehmen, die Kraft steht immer senkrecht auf der Versetzungslinie. Diese Form ist völlig allgemein und gilt für äußere und innere Spannungen, die etwa durch andere Versetzungen oder Fremdatome im Gitter erzeugt werden. Für die oben behandelte Stufenversetzung tritt neben der Kraftkomponente  $k_x = (\Sigma \vec{b})_x = \sigma_{xz} b$  in der Gleitebene, auch eine Komponente  $k_z = -(\Sigma \vec{b})_z = -\sigma_{zx} b$  senkrecht zur Gleitebene auf. Im allgemeinen wird sich diese Kraft nicht auswirken können, da sie zu einer nicht konservativen Bewegung führt.

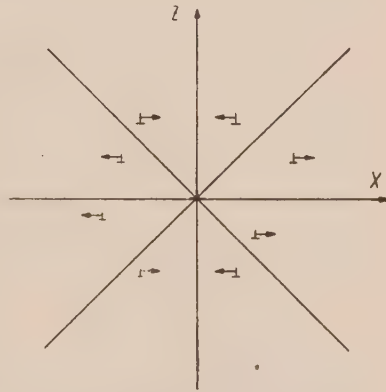


Abb. 22: Kräfte zwischen zwei parallelen Stufenversetzungslinien.

Als Beispiel soll die Kraft zwischen zwei gleichen parallelen Versetzungen erläutert werden (Abb. 22):

a) Eine Stufenversetzung liegt im Koordinatenursprung, die andere in  $(x, z)$ . Die  $x$ -Komponente der Kraft auf die Versetzung in  $(x, z)$  ist durch die Komponente  $\sigma_{xz}$  des Spannungsfeldes der im Ursprung ruhenden Versetzung gegeben. Die Richtungen der Kräfte sind durch Pfeile dargestellt. Es gibt einen abstoßenden ( $x^2 - z^2 < 0$ ) und einen anziehenden Bereich ( $x^2 - z^2 > 0$ )<sup>2)</sup>. Unterscheiden sich die beiden Versetzungen im Vorzeichen von  $b$ , so ändern die Kräfte ebenfalls das Vorzeichen.

<sup>1)</sup> In wenigen Gitterkonstanten Abstand von der Oberfläche entspricht  $\tau_{el}$  einer Schubspannung der Größenordnung des Schubmoduls. Normale äußere Spannungen können also keinesfalls eine Versetzung am Rande erzeugen und in den Kristall hinein bewegen. Die Energie der beim Eintritt der Versetzung in den Kristall entstehenden Oberflächenstufe kann vernachlässigt werden.

<sup>2)</sup> Daraus erkennt man, daß die Korngrenze (Abb. 6a) als eine Anordnung übereinanderliegender Stufenversetzungen stabil ist.

b) Für zwei Schraubenversetzungen in der gleichen Lage sind die Kräfte qualitativ verschieden. Hier ist  $\sigma_{zy}$  die für  $\mathbf{f}_z$  entscheidende Komponente. Diese Versetzungen stoßen sich immer ab<sup>1)</sup>.

9. Versetzungsreaktionen. Qualitativ kann man sofort entscheiden, ob zwei parallele Versetzungslinien mit Burgersvektoren  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  sich anziehen oder abstoßen. Die Energie der beiden weit voneinander getrennten Versetzungslinien ist  $\text{const} (\mathbf{b}_1^2 + \mathbf{b}_2^2)$ , die Energie der vereinigten Linien  $\text{const} (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)^2$ . Ist  $\mathbf{b}_1^2 + \mathbf{b}_2^2 < (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)^2$  oder auch  $\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2 > 0$ , die Energie in großem Abstand also kleiner als die nahe benachbarter Linien, so stoßen die beiden Linien sich ab, da die elastische Energie bei größerem Linienabstand kleiner ist. Im anderen Fall ziehen sie sich an.

Läßt sich ein Burgersvektor  $\mathbf{b}$  in zwei andere mögliche Vektoren  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  zerlegen und ist  $\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_2 > 0$ , so wird daher die  $\mathbf{b}$ -Versetzung unter Energieerniedrigung in zwei sich abstoßende Linien zerfallen können (Abb. 23).

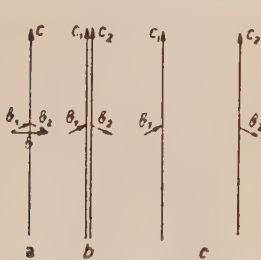


Abb. 23: Versetzungsreaktion.

a Versetzungslinie C mit Burgersvektor  $\mathbf{b}$ .  
b Die Versetzung C,  $\mathbf{b}$  kann beschrieben werden durch zwei unmittelbar benachbarte Versetzungen.  
c Die beiden Versetzungen stoßen sich ab und laufen auseinander. Die Versetzung C,  $\mathbf{b}$  ist in  $C_1, \mathbf{b}_1$  und  $C_2, \mathbf{b}_2$  dissoziiert. Alle drei Burgersvektoren sind Translationsvektoren des Gitters.

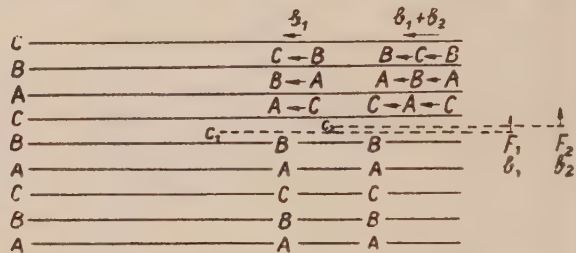


Abb. 24: Aufspaltung einer vollständigen in zwei unvollständige Versetzungen im flächenzentrierten Gitter. Zwischen den beiden Versetzungslinien  $C_1, C_2$  der unvollständigen Versetzungen befindet sich ein Stapelfehler.

Burgersvektoren mit minimalen  $b^2$  sind daher stabil und gleichzeitig energetisch bevorzugt; daher treten im wesentlichen nur diese Vektoren (die kürzesten Translationsvektoren) bei der Gleitung auf (20).

Eine vollständige Versetzung kann auch in zwei unvollständige Versetzungen aufspalten.

Die einfachste Reaktion dieser Art tritt in

den dichtesten Kugelpackungen auf (9). Der Burgersvektor  $\mathbf{b} = \mathbf{a}_{AC} + \mathbf{a}_{CA}$  der Abb. 12 a ist ein Translationsvektor des Gitters. Da  $\mathbf{a}_{AC} \mathbf{a}_{CA} > 0$  wird die Versetzung in zwei Linien mit  $\mathbf{a}_{AC}, \mathbf{a}_{CA}$  aufspalten (Abb. 24). Die Aufspaltung ist nur möglich, wenn die Linie in der dichtesten Ebene liegt, da die unvollständigen Versetzungslinien in dieser Ebene liegen müssen. Zwischen den beiden Teilversetzungen baut sich ein Stapelfehler auf, der die Tendenz hat, die Aufspaltung der Versetzung zu verhindern. Im Gleichgewichtsabstand  $2\eta$  sind

die abstoßenden elastischen Kräfte  $\frac{G \mathbf{a}_{AC} \mathbf{a}_{CA}}{4 \cdot \pi \eta}$  und die anziehenden Kräfte

<sup>1)</sup> Die Kräfte, die eine nahe der Oberfläche gelegene Versetzung an die Oberfläche treiben, kann man auch auffassen als Wirkung der an der Oberfläche gespiegelten Versetzung, die man ja einführen muß, um die Oberfläche spannungsfrei zu machen.

$\varepsilon_F$  (Oberflächenenergie des Stapelfehlers) gleich. Die Aufspaltung, also die Ausdehnung in der dichtesten Ebene, hängt außer von  $\varepsilon_F$  noch empfindlich von der elastischen Anisotropie und ebenfalls vom Charakter der Versetzung ab. Für Al ist  $2\eta \approx 3 \text{ \AA}$ , für Cu dagegen  $2\eta \approx 20 \text{ \AA}$  (25). Der Energieunterschied zwischen vollständiger und aufgespaltener Versetzung beträgt maximal 10%, es besteht daher eine energetische Bevorzugung für den Verlauf von Versetzungslinien in dichtesten Ebenen. Da diese Aufspaltung auch bei Schraubenversetzungen eintritt, so kann diese sich erst dann aus der Gleitebene herausbewegen, wenn die Aufspaltung rückgängig gemacht und die dazu benötigte Energie aufgebracht wird.

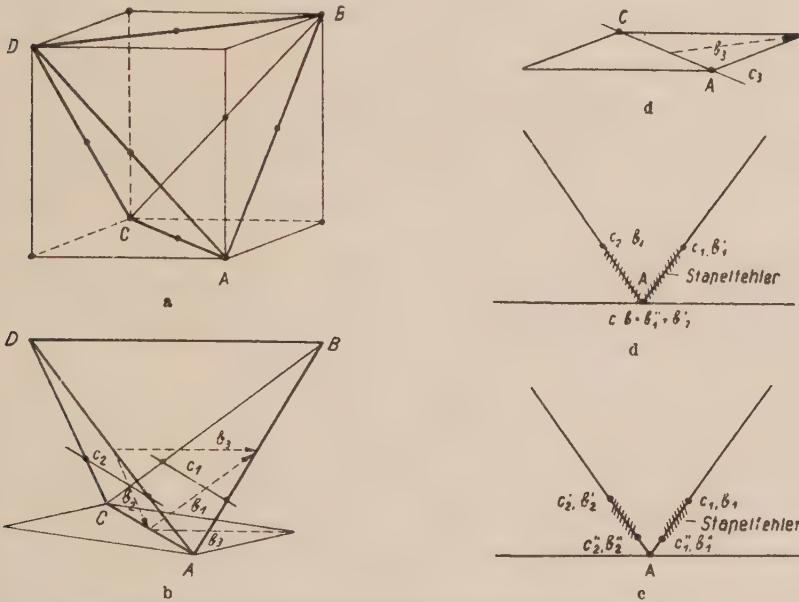


Abb. 25: a Elementarkubus und Gleitebenen des kubisch flächenzentrierten Gitters.  
 b Zwei parallele Versetzungslinien in verschiedenen Gleitebenen.  
 c Vereinigung der beiden Versetzungen entlang CA.  
 d Aufgespaltene Versetzungen in verschiedenen Gleitebenen.  
 e Struktur der vereinigten Versetzungen.

Als weiteres Beispiel soll eine einfache Reaktion zweier paralleler Versetzungen auf verschiedenen Gleitebenen behandelt werden, so wie es in Abbildung 25a–c erläutert ist (21, 22).

Abb. 25a zeigt die Elementarzelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters mit den vier möglichen (dichtest besetzten) Ebenen. ABC:  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ; ACD:  $(111)$ ; ABD:  $(1\bar{1}1)$ ; BCD:  $(\bar{1}\bar{1}1)$ .

Die Burgersvektoren verbinden jeweils nächste Nachbarn im Gitter, dessen Atome als Punkte eingezeichnet sind.  $l$  ist die Kantenlänge des Würfels.

Abb. 25b stellt zwei Versetzungen dar:  $C_1, b_1$  und  $C_2, b_2$

$C_1$  verläuft in ihrer Gleitebene ABC:  $(\bar{1}\bar{1}1)$ ;  $b_1$  ist  $\frac{l}{\sqrt{2}}$  (101)

$C_2$  verläuft in ihrer Gleitebene ACD: (111);  $b_2$  ist  $\frac{l}{\sqrt{2}}$  (01 $\bar{1}$ ).

Beide Versetzungslinien verlaufen parallel der Schnittgerade AC der beteiligten Gleitebenen.

Abb. 25c. Die beiden Versetzungen ziehen sich an und vereinigen sich in einer Versetzungslinie  $C_3$ (AC) mit einem Burgersvektor  $\frac{l}{\sqrt{2}}$  (110). Das ist eine reine Stufenversetzung, deren Gleitebene die Basisfläche des Würfels (001) ist.

Abb. 25d und e zeigen im Schnitt den gleichen Vorgang, wenn die beteiligten Versetzungen aufgespalten sind:  $C_1$ ,  $b_1$  in  $C'_1$   $b'_1$  und  $C''_1$   $b''_1$  mit  $b'_1 + b''_1 = b_1$  usw.<sup>1)</sup>

In großen Abständen voneinander ziehen sich die Versetzungen genau so an, als ob sie nicht aufgespalten wären. Nach der Vereinigung ist dann eine mögliche Struktur die der Abb. 25e, sie besteht aus 2 Stapelfehlern in verschiedenen Ebenen. Der Burgersvektor des Schnittes der beiden Fehler ( $C$ )

ist  $b'_1 + b''_2 = \frac{l}{3\sqrt{2}}$  (110). Durch diese Reaktion entsteht aus 2 gleitfähigen

Versetzungen eine neue Versetzung, die nur schwer beweglich ist. Sie hat als Gleitebene keine dichtest besetzte Ebene, die Gleitung ist erschwert. Für aufgespaltene Versetzungen muß noch zusätzlich vor der Gleitung die Aufspaltung rückgängig gemacht werden, da die Stapelfehler sich nicht aus ihrer Ebene herausbewegen können<sup>2)</sup>.

10. Versetzungsknoten (8). Bisher haben wir nur parallele Versetzungslinien behandelt. Genauso werden sich aber auch Teile von nicht parallelen Versetzungslinien vereinigen, wenn sie sich anziehen, d. h., wenn ihre Vereinigung unter Energiegewinn erfolgt (Abb. 26). Man erkennt daraus, daß eine Versetzungslinie sich verzweigen kann. An der Verzweigungsstelle (Knoten) besteht eine Beziehung zwischen den Burgersvektoren. Setzt man als Konvention fest, daß alle Linien auf den Knoten zulaufen, so verschwindet die Summe aller an dem Knoten beteiligten Burgersvektoren (Abb. 26c). Knoten, an denen mehr als 3 Linien verknüpft sind, können ebenfalls vorkommen.

Häufig begründet man mit der Existenz dieser Knoten die Vorstellung, daß die Versetzungslinien des Realkristalls nicht einzelne unabhängige Linien sind, sondern daß die Versetzungsstruktur aus einem Netzwerk von Linien besteht, wobei die einzelnen Linien in den Knoten zusammenhängen.

In Abb. 27 sind einige Beispiele von möglichen Knoten im flächenzentrierten Gitter behandelt (23). Dabei ist angenommen, daß alle Versetzungslinien in Gleitebenen verlaufen müssen. Ferner wird von einer Aufspaltung in unvollständige Versetzungen abgesehen.

$$^1, b'_1 = \frac{l}{3\sqrt{2}} (112); b''_1 = \frac{l}{3\sqrt{2}} (2\bar{1}1) \quad b'_2 = \frac{l}{3\sqrt{2}} (112); b''_2 = \frac{l}{3\sqrt{2}} (\bar{1}2\bar{1}).$$

<sup>2)</sup> Ist  $C_2$  eine Schraubenversetzung  $b_2 \parallel CA$ , so würde bei dieser Reaktion eine neue Versetzung entstehen, die in der normalen Gleitebene ABC gleitfähig ist.

Abb. 27a zeigt die kubischen Elementarzelle des flächenzentrierten Gitters und die vier möglichen (dichtest besetzten) Gleitebenen.

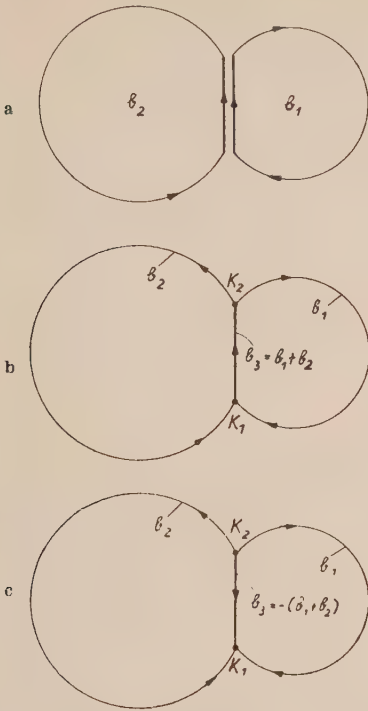


Abb. 26: Bildung eines Versetzungsknotens.

a Die beiden parallelen Teile der Versetzungslinien ziehen sich an und vereinigen sich. Daher bilden sich die Knoten  $K_1$  und  $K_2$ .

b Der Burgersvektor der verschmolzenen Linien ist  $b_1 + b_2 = b_3$ .

c Kehrt man den Umlaufssinn um, so laufen die Versetzungslinien alle auf  $K_1$  zu bzw. entfernen sich von  $K_1$ . In beiden Fällen ist dann  $b_1 + b_2 + b_3 = 0$ .

Ferner sind die zur Gleitebene ABC gehörigen Burgersvektoren  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  (kürzeste Translationsvektoren in ABC-Ebene) eingezeichnet.

Abb. 27b zeigt eine Versetzung  $C_3$ , die zunächst in ABC und dann in ACD verläuft. Burgersvektor ist der beiden Ebenen gemeinsame Vektor  $b_3$ .

Abb. 27c zeigt einen Knoten  $K$  bei drei beteiligten Versetzungen  $C_1, b_1$ ;  $C_2, b_2$ ;  $C_3, b_3$ .  $C_1$  und  $C_2$  laufen in einer Gleitebene. Der Knoten ist längs AC beweglich, da die

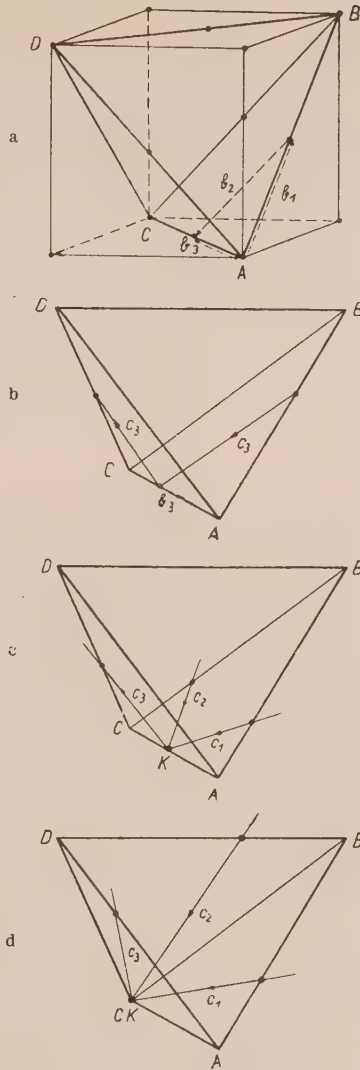


Abb. 27: a Elementarkubus und Gleitebenen des kubisch flächenzentrierten Gitters.

b Versetzungslinie verläuft in 2 Gleitebenen.

c Knoten zwischen 3 Versetzungen. 2 Versetzungslinien laufen in einer gemeinsamen Linie.

d Knoten zwischen 3 Versetzungen, die in verschiedenen Ebenen laufen. Die vollen Kreise in b bis d geben die Durchstoßpunkte der Geraden durch die Tetraederkanten an.

Versetzungen jeweils in ihrer zugeordneten Ebene gleiten und so den Knoten transportieren können.

Abb. 27 d zeigt einen Knoten, bei dem die drei Versetzungen in verschiedenen Ebenen verlaufen. Zunächst ist der Knoten unbeweglich, da  $C_2$  seine Gleitebene nicht verlassen kann (nicht konservative Bewegung). Er wird aber beweglich, wenn  $C_2$  durch eine gleitende Bewegung auf die Linie CB überführt wird, da dann die gleiche Situation vorliegt wie in Abb. 27 c.

11. Schneiden von Versetzungslinien (24, 12, 25). Beim Durchkreuzen zweier Versetzungslinien treten zusätzliche Effekte auf. Läuft eine Versetzungslinie  $C_1$ ,  $b_1$  auf eine dazu senkrechte Versetzungslinie  $C_2$ ,  $b_2$  zu und schneidet schließlich diese Linie (Abb. 28), so kann man sich den Verlauf von  $C_1$



Abb. 28: Durchkreuzen zweier Versetzungen.



Abb. 29: a Sprung in einer Stufenversetzung  $C_1$ ,  $b_1$ .  $b_1$  steht senkrecht auf der Zeichenebene. Die Versetzung kann in ihrer Gleitebene weiterlaufen.

b Sprung in einer Schraubenversetzung. Wenn die Versetzung sich senkrecht zur Zeichenebene weiterbewegen soll, so müssen bei der Bewegung des Sprungs Löcher erzeugt werden.

nach der Kreuzung in der folgenden Weise veranschaulichen. Man denke sich den Spalt zur Erzeugung von  $C_2$  nach vorn in Laufrichtung von  $C_1$  gelegt. Dann wird der durch ein Kreuz gekennzeichnete Punkt in  $C_1$  nach dem Passieren von  $C_2$  um  $b_2$  verschoben.  $C_1$  wird somit um das Stück  $b_2$  verlängert. In der ursprünglich geraden Linie  $C_1$  tritt eine durch  $b_2$  charakterisierte Treppenstufe (jog, Sprung) auf<sup>1)</sup>. Liegt  $b_2$  in der Gleitebene von  $C_1$ , so macht sich der Sprung nicht weiter bemerkbar. Auch bei einer Stufenversetzung behindert eine beliebige Treppenstufe die Gleitung nicht, da das Sprungelement in Richtung  $b_1$  gleiten kann (Abb. 29a). Bei einer Schraubenversetzung (Abb. 29b) dagegen sind diese Sprünge eine höchst wirksame Behinderung der Bewegung, dann nämlich, wenn  $b_2$  eine Komponente senkrecht zu  $b_1$  hat. In diesem Falle müssen bei einer weiteren Bewegung durch den Sprung Löcher erzeugt werden, da der Sprung eine Stufenkomponente hat, die senkrecht zu ihrem Burgersvektor ( $b_1$ ) und zu ihrem Linienelement bewegt werden muß. Die Durchkreuzung speziell zweier Schraubenversetzungen liefert somit eine starke Behinderung der Versetzungsbewegung. Mit dieser Sprungbildung ist eine Energieerhöhung verknüpft. Sie wird besonders groß bei einem Sprung in einer aufgespaltenen Versetzung (Abb. 30), da jetzt im Sprunggebiet eine erhöhte atomare Unordnung geschaffen wird, die vermutlich dazu führt, daß die Aufspaltung rückgängig gemacht werden muß.

<sup>1)</sup> In der durchkreuzten Versetzung  $C_2$  entsteht der entsprechende Sprung mit  $b_1$ .

Sprünge in einer Stufenversetzung können im allgemeinen entlang der Linie nicht gleiten, bei einer Schraubenversetzung ist eine Gleitbewegung entlang der Versetzungslinie möglich. Die Gleitbewegung eines Sprunges kann senkrecht zu  $[b_1 b_2]$  e. folgen. Daher gibt es auch eine Möglichkeit, den Sprung in einer Versetzung mit vorwiegendem Schraubencharakter gleitend weiterzuführen, wenn er sich in Richtung von  $b_1$  mit erhöhter Geschwindigkeit bewegt (Abb. 31).

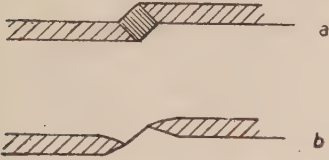


Abb. 30: Sprungbildung in einer ausgedehnten Versetzung.  
a Es entsteht eine Fläche erhöhter atomarer Unordnung.  
b Die Aufspaltung der Versetzung wird im Sprung reduziert.



Abb. 31: Eine gleitende Bewegung des Sprungs ist in Richtung  $b_1$  möglich.

12. Erzeugung von Versetzungen durch Quellen (26). Wir betrachten eine Versetzungslinie, die zwischen zwei Punkten  $A_1$  und  $A_2$  in ihrer Gleitebene verläuft und in diesen Punkten die Gleitebene verläßt. Wir nehmen zunächst an, daß diese beiden Punkte fixiert sind und die Fortsetzung der Versetzungslinie außerhalb der Gleitebene unbeweglich ist (Abb. 32a).

Ohne Spannungen ist die Linie zwischen  $A_1$  und  $A_2$  gerade; eine äußere Spannung  $\tau_a$  wird die Linie in Richtung der wirkenden Kräfte bewegen und die Linie daher verlängern müssen, da ja  $A_1$  und  $A_2$  fest sind. Im Gleichgewicht sind die durch die Spannung wirkenden Kräfte  $\tau_a b$  gerade gleich der durch die Vergrößerung der Linienenergie  $\varepsilon$  auftretenden rückwirkenden

Kräfte  $\frac{\varepsilon}{r}$ , wenn  $r$  der Krümmungsradius an einer Stelle der Versetzungslinie ist. Bei konstantem  $\tau_a$  bildet die Versetzungslinie im Gleichgewicht offenbar einen Kreis vom Radius  $r = \frac{\varepsilon}{\tau_a b}$  durch  $A_1$  und  $A_2$ . Zu jedem  $\tau_a < \tau_Q = \frac{\varepsilon}{b l/2}$  ( $r > l/2$ ) gibt es zwei Gleichgewichtslagen mit gleichem  $r$ .

Die der Ruhelage benachbarte Lage ist stabil, die andere instabil Abb. 32b. In der instabilen Lage leisten die äußeren Kräfte bei einer Bewegung der Linie nach außen mehr Arbeit, als zur Verlängerung der Linie erforderlich ist. Der Versetzungsbogen wird sich von dem instabilen Zustand aus in Richtung der angreifenden Kräfte bewegen können und größer werden. Solange  $\tau_a < \tau_Q$  ist, befindet sich die Linie in dem stabilen Zustand. Für  $\tau_a = \tau_Q$  fallen stabile und instabile Lage in den Halbkreis über  $A_1, A_2$  zusammen. Sowie also  $\tau_a$  die kritische Spannung  $\tau_Q$  überschreitet, existiert keine Gleichgewichtslage mehr. Die Versetzung weitet sich aus, etwa so, wie es in Abb. 33 dargestellt ist. Schließlich ist die Ausweitung so weit erfolgt, daß die Versetzungslinie die Punkte  $A_1$  und  $A_2$  vollständig umwindet und die benachbarten Teile der Linie sich zusammenschließen. Damit ist ein

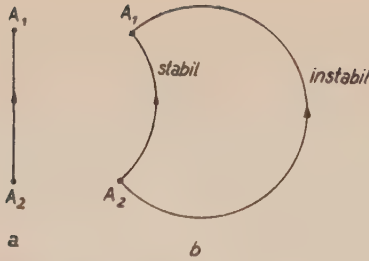


Abb. 32: a Frank-Read-Quelle mit Ankerpunkten  $A_1$  und  $A_2$ .  
b Frank-Read-Quelle unter äußerer Spannung, stabile und instabile Lage.

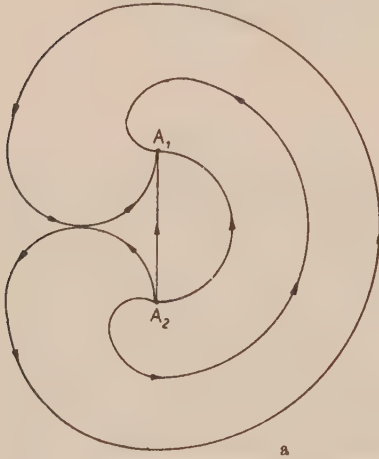


Abb. 33: a Verschiedene Stadien bei der Entwicklung eines Versetzungsringes aus einer Quelle.  
b Im Endzustand ist ein Versetzungsring entstanden, und die Quelle ist wiederhergestellt.

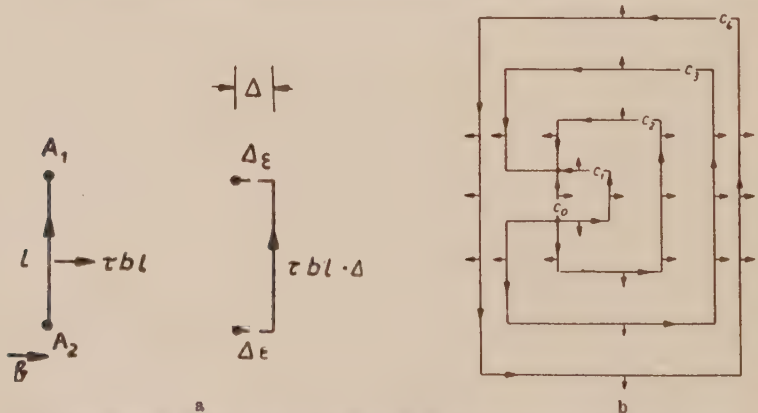


Abb. 34: a Die äußere Schubspannung muß bei einer Bewegung der Quelle neue Versetzungsstücke erzeugen.  
b Bei der Entwicklung eines „Ringes“ durchläuft die Versetzungslinie die Stadien  $C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 + C_0$ . Die Bewegungsrichtung der Linien ist durch Pfeile angedeutet.

Versetzungsring erzeugt worden, der durch die Spannungen weiterwächst, während die ursprüngliche Struktur wiederhergestellt wird. Die anfangs betrachtete Struktur wirkt somit als Quelle (FRANK-READ-Quelle) für die Erzeugung von Versetzungsringen, wenn  $\tau_a$  die kritische Spannung  $\tau_Q$  der Quelle überschreitet. Die Quelle selbst wird bei diesem Vorgang nicht verändert. Sehr einfach lassen sich diese Verhältnisse an einem fiktiven Modell übersehen, bei dem angenommen ist, daß es nur gerade Stufen- und Schraubenversetzungsanteile gibt. Die Ausbildung eines „Ringes“ in seinen verschiedenen Stadien zeigt Abb. 34. Dabei ist weiter angenommen, daß sich die Versetzungen

alle mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Die kritische Grenze ist offenbar dann erreicht, wenn  $\tau_a b l = 2\varepsilon$  ist, denn dann reicht die äußere Arbeit gerade aus, um den Energiebedarf der neu zu schaffenden Linie zu decken<sup>1)</sup>.

Mit den Werten von  $\varepsilon = \frac{Gb^2}{2}$  (Seite 92) für  $R_a = 10^{-4}$  cm ist  $\tau_Q = \frac{Gb}{l}$ , und

mit  $l$  von der Größenordnung  $10^4$  bis  $10^5 b$  (2 bis  $20\mu$ ) stimmt  $\tau_Q$  mit den experimentellen Werten der elastischen Grenze überein. Die Erzeugung eines Ringes ist ein rein mechanischer Prozeß. Eine thermische Aktivierung kommt nicht in Frage,  $\tau_Q$  ist temperaturunabhängig.

Da die Quelle nach der Erzeugung eines Ringes wieder hergestellt ist, können von einer Quelle schließlich beliebig viele Ringe erzeugt werden. Jedesmal, wenn ein Ring sich über die Gleitebene ausgebreitet hat, resultiert ein elementarer Gleitschritt, und damit bekommt man aus einer einzigen

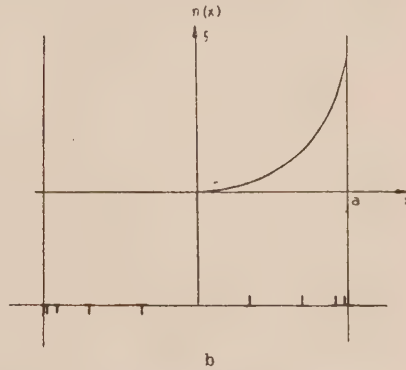
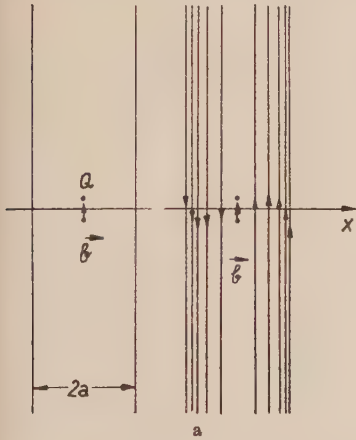


Abb. 35: a Quellgebiet wird durch parallele Geraden begrenzt.

b Zahl der Versetzungen innerhalb eines Abstandes  $x$  von der Quelle für eine Gesamtzahl von 5 Versetzungen.

Quelle schon beliebig große Beiträge zur Abgleitung bei gleichbleibenden äußeren Spannungen, also ohne jede Verfestigung. Das aber schießt über das erstrebte Ziel weit hinaus. Man muß sich nach einem weiteren Mechanismus umsehen, der die Ausbreitung der Ringe behindert (also die Abgleitung begrenzt) und die treibenden Spannungen für die weitere Verformung erhöht (Verfestigung).

13. Anordnung der durch eine Quelle erzeugten Versetzungen (27). Wir denken uns das Gebiet um eine Quelle durch Hindernisse eingeschränkt und fragen nach der Gleichgewichtsverteilung der Versetzungen unter einer äußeren Schubspannung. Man kann dieses Problem in einfacher Weise dann behandeln, wenn die Versetzungen verhältnismäßig dicht liegen, so daß es berechtigt ist, eine Dichte von Versetzungslinien einzuführen und kontinuierlich zu rechnen. An einigen einfachen Beispielen sollen diese Probleme diskutiert werden.

<sup>1)</sup> Der Abstand aufeinanderfolgender Ringe ist in diesem Modell gleich dem 3,5fachen der Quellenlänge.

a) Quellgebiet begrenzt durch 2 parallele, symmetrisch zur Quelle im Abstand  $a$  gelegene Geraden (Abb. 35a).

Die Dichte der Versetzungslinien  $D(x)$  wird gegeben durch<sup>1)</sup>

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)} \text{ für Stufenversetzungen} \\ = \frac{Gb}{2\pi} \text{ für Schraubenversetzungen} \end{array} \right\}$$

$$D(x) = \frac{\tau_a}{\pi A} \cdot \left\{ \frac{x^2 - a'^2}{a^2 - x^2} \right\}^{1/2}$$

und die Schubspannung in der Gleitebene

$$\tau(x) = \tau_a \cdot \left\{ \frac{a'^2 - x^2}{x^2 - a^2} \right\}^{1/2} \text{ für } |x| < a' \text{ und } |x| > a$$

$$\tau(x) = 0 \quad \text{sonst}$$

Dort, wo Versetzungen liegen, verschwindet die Schubspannung und auch die Kraft auf die Versetzungen, und an der Quelle ist die Schubspannung

$$\tau(0) = \tau_Q \cdot \frac{a'}{a}. \text{ Solange } \tau(0) > \tau_Q \text{ ist, können}$$

neue Versetzungen erzeugt werden, bis schließlich durch die Rückspannung der erzeugten Versetzungen  $\tau(0) = \tau_a$  geworden ist. Die Verteilung der Versetzungen ist durch die äußere Spannung  $\tau_a$ , das Quellgebiet  $a$  und die kritische Spannung der Quelle vollständig festgelegt.

Ist  $\tau_a \gg \tau_Q$ , so kann man praktisch in den obigen Formeln  $a' = 0$  setzen. In diesem Fall ist die Zahl der erzeugten Versetzungen aus der

$$\text{Quelle } \frac{\tau_a a}{\pi A}.$$



Abb.36: Quellgebiet wird durch ein kreisförmiges Hindernis begrenzt.

b) Quellgebiet begrenzt durch einen Kreis vom

Radius  $R$  um die Quelle ( $\tau_a \gg \tau_Q$  und  $\mu = 0$ ) (Abb.36). Die Verteilung  $D(r) = \frac{\tau_a}{\pi A'}$

$\cdot \frac{r}{\sqrt{R^2 - r^2}}$  unterscheidet sich nur unwesentlich im Wert von  $A' = \frac{Gb}{4}$

von der Verteilung  $D(x)$  mit  $a' = 0$ . Die Zahl der erzeugten Versetzungsringe ist  $\frac{\tau_a R}{4\pi A'}$ . Das Verhalten weicht demnach nur wenig von dem

eindimensionalen Modell  $a$  ab.

Den obigen Betrachtungen liegt folgende Vorstellung zugrunde: Eine Quelle erzeugt Versetzungen, diese laufen an die Hindernisse und erschweren durch ihr Spannungsfeld das weitere Funktionieren der Erzeugung. Das ganze Spiel geht so lange vor sich, bis das Gleichgewicht zu  $\tau_a$  eingestellt ist.

<sup>1)</sup>  $D(x)dx$  ist die Zahl der im Intervall  $x$  bis  $x + dx$  verlaufenden Versetzungslinien;  $2a'$  ist der Abstand zwischen den beiden Versetzungen in Abb. 35a., die der Quelle am nächsten liegen.

14. Einige Beispiele für andere Versetzungsanordnungen (27, 28). Die obigen Beispiele sind spezielle Fälle von Gleichgewichtsanordnungen vieler Versetzungen. Eine andere einfache Anordnung von Stufenversetzungen wurde bereits in der Einleitung behandelt (Abb. 37). Der Winkel zwischen den benachbarten Körnern,  $\Theta$ , ist durch den Abstand  $L$  der Versetzungen zu  $\Theta = \frac{b}{L}$  gegeben. Das Spannungsfeld fällt für Abstände größer als  $L$  von der Korngrenze exponentiell ab, hat also nur eine geringe Reichweite.

Einige andere wichtige Anordnungen sind:

a) Aufstauung von gleichen Versetzungen unter einer äußeren Schubspannung vor einem Hindernis. Das ist ein Spezialfall der Verteilung um die Quelle mit so großem  $a$ , daß sich die durch die Quelle getrennten Gebiete nicht stören. Gegeben ist hier die Zahl der Versetzungen  $N$  und  $\tau_a$  (Abb. 38a).



Abb. 37: Anordnung von Stufenversetzungen in einer einfachen Korngrenze.

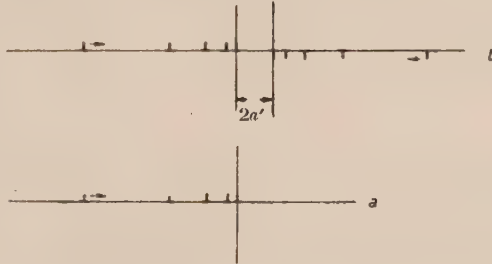


Abb. 38: Versetzungen unter einer äußeren Schubspannung von einem Hindernis.

Die Kräfte auf die Versetzung durch die äußere Spannung sind mit einem Pfeil angedeutet.

a) Versetzungen gleichen Vorzeichens vor einem Hindernis.  
b) Versetzungen verschiedenen Vorzeichens an beiden Seiten eines Hindernisses.

$$D(x) = \frac{\tau_a}{\pi A} \cdot \left\{ -\frac{x+a}{x} \right\}^{1/2}; \quad -a < x < 0; \quad a = \frac{2NA}{\tau_a}$$

$$\tau(x) = \left\{ \frac{x+a}{x} \right\}^{1/2} \text{ für } x > 0, \quad x < -a.$$

Die Kraft, mit der die letzte Versetzung gegen das Hindernis gedrückt wird, entspricht einer Spannung  $N\tau_a$ .

b) Aufstauung von  $N$  Versetzungen verschiedenen Vorzeichens unter einer äußeren Schubspannung  $\tau_a$  an beiden Seiten eines Hindernisses der Breite  $2a'$  (Abb. 38b).

$$D(x) = \frac{\tau_a}{\pi A} \cdot \left\{ \frac{-x^2 + a^2}{x^2 - a'^2} \right\}^{1/2}; \quad a' < |x| < a$$

$$\tau(x) = \tau_a \cdot \left\{ \frac{x^2 - a^2}{x^2 - a'^2} \right\} \text{ für } |x| < a'; \quad |x| > a.$$

Ist  $a \gg a'$ ,  $N \gg 1$ , so ist die auf die innerste Versetzung wirkende Spannung unabhängig von  $\tau_a$  etwa  $\approx \frac{GN^2\pi}{8\left(\ln\frac{4a}{e-a}\right)^2}$  proportional zu  $GN^2$ , da der Nenner

nicht sehr stark von  $N$  und  $\tau_a$  abhängt<sup>1)</sup>.

15. Dynamik von Versetzungen (29, 30, 31). Bisher haben wir praktisch nur ruhende Versetzungen behandelt und gar nicht von der Geschwindigkeit gesprochen, die die Versetzungen unter dem Einfluß von Schubspannungen annehmen. Bei einer Bewegung der Versetzungen erhöht sich ihre Energie um die kinetische Energie der Atome, da die Atome sich dabei auch bewegen müssen. Für eine gerade Versetzungslinie, die sich mit konstanter Geschwindigkeit  $v$  bewegt, kann man in erster Näherung annehmen, daß die Struktur der ruhenden Versetzung sich mit der Geschwindigkeit  $v$  durch das Gitter bewegt. So ermittelt man die Energie einer bewegten Schraubenversetzung<sup>2)</sup>

zu  $\varepsilon(v) = \varepsilon(0) \cdot \left(1 + \frac{v^2}{2c^2}\right)$ , wobei  $c$  die transversale Schallgeschwindigkeit ist. Das gilt, solange  $v \ll c$  ist. Für höhere Geschwindigkeit ergibt sich ein „relativistischer“ Zusammenhang  $\varepsilon(v) = \frac{\varepsilon(0)}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ , wobei die Änderun-

gen der Versetzungsstruktur mit  $v$  berücksichtigt sind.

Als Bewegungsgleichung für eine solche Versetzung unter  $\tau_a$  würde man ansetzen:  $\frac{d\varepsilon}{dt} = \tau_a b v$  (die zeitliche Änderung der Energie ist gleich der

Leistung der wirkenden Kraft). Für kleine Geschwindigkeiten  $\left(\frac{\varepsilon(0)}{c^2} \cdot \dot{v} = \tau_a b\right)$  entspricht  $\frac{\varepsilon_0}{c^2}$  einer Masse pro Längeneinheit, sie ist etwa gleich der Masse

eines Atoms pro Gitterkonstante. Die Änderung der Energie  $\varepsilon - \varepsilon(0)$  wäre  $\tau_a b L$ , wenn die Linie um die Strecke  $L$  gelaufen ist. Wenn also  $\tau_a b L \approx \varepsilon(0) \approx \frac{Gb^2}{2}$  wird, hat die Versetzung eine Geschwindigkeit von der Größen-

ordnung der Schallgeschwindigkeit erreicht. Das ist für  $L \approx \frac{Gb}{2\tau_a}$  der Fall,

woraus für  $\tau_a = 10^{-4} G$  eine durchlaufene Strecke von nur etwa  $1\mu$  folgt. D. h. die Versetzungen sollten schon bei so kleinen Laufwegen praktisch mit Schallgeschwindigkeit laufen.

Diese Bewegungsgleichung ist aber nur mit allergrößter Vorsicht anzuwenden, denn

a) die oben ermittelten Energien ergeben sich aus einer statischen Betrachtung, bei der nicht berücksichtigt ist, daß die Änderung der Struktur

<sup>1)</sup> Die wirkende Spannung auf die begrenzenden, am Hindernis liegenden Versetzung ist ungeheuer groß. Wenn  $N$  in der Größenordnung 20 ist, so wird die Spannung etwa gleich dem Schubmodul.

<sup>2)</sup> Für Stufenversetzungen gelten ähnliche, aber komplizierter gebaute Formeln.

und Energie eine gewisse Zeit braucht, die mit der Schallgeschwindigkeit zusammenhängt<sup>1)</sup>.

b) Die Berücksichtigung der Gitterstruktur liefert nicht nur eine kritische Schubspannung  $\tau_c$ , die jedenfalls von  $\tau_a$  überschritten werden muß, um eine Bewegung hervorzurufen, sondern sie erzeugt eine Ausstrahlung elastischer Wellen von der bewegten Versetzung, die durch eine Reibung beschrieben werden kann.

c) Ferner gibt es noch andere reibende Einflüsse, wie etwa die Wechselwirkung mit thermisch angeregten Schallwellen. Man hätte also in der Bewegungsgleichung eine Art von Reibung zu berücksichtigen. Die Größe dieser Reibung ist ganz entscheidend für die tatsächlich erreichbaren Versetzungsgeschwindigkeiten.

Das Problem der Reibung ist theoretisch ungelöst. Es existieren lediglich einige Abschätzungen, die es wahrscheinlich machen, daß unter den kleinen, bei der plastischen Verformung auftretenden Spannungen nur Geschwindigkeiten  $v \ll c$  auftreten (32, 33, 34).

Die Spannungen einer bewegten Versetzung hängen ebenfalls stark von der Geschwindigkeit ab, so etwa die Schubspannung einer mit  $v$  sich bewegenden

Schraubenversetzung, die ein um den Faktor  $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$  verkleinertes Spannungsfeld in der Gleitebene besitzt.

Bei der Erzeugung von Versetzungsringen aus einer Quelle ist das Problem der Reibung ganz entscheidend. Wenn die Bewegung einer Versetzung langsam, ohne wesentliche Beteiligung von kinetischer Energie erfolgt, so ist die Entwicklung des Ringsystems aus der Quelle praktisch statisch, d. h., sobald  $\tau_a$  die kritische Spannung  $\tau_Q$  erreicht, wird ein Versetzungsring erzeugt. Dieser erniedrigt  $\tau_a$  an der Quelle und verhindert eine weitere Erzeugung, solange nicht  $\tau_a$  vergrößert wird. Wenn dagegen die Versetzungen Geschwindigkeiten nahe  $c$  erreichen können, so wird die Erzeugung einer zweiten Versetzung erleichtert, da die Quelle beim zweiten Anlauf bereits eine mit der Ruhenergie vergleichbare kinetische Energie besitzt und daher schon eine Spannung  $< \tau_Q$  genügt, um einen neuen Ring zu erzeugen. Ferner sind auch die Rückspannungen der erzeugten

Ringe um  $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$  kleiner. Auf diese Weise könnte man aus einer Quelle mit einem Schlag sehr viele Versetzungen erzeugen, sobald  $\tau_a$  gleich  $\tau_Q$  geworden ist. Eine Abschätzung zeigt, daß man, um auf diese Weise etwa 100 Versetzungen zu produzieren, unwahrscheinlich hohe Geschwindigkeiten (etwa 0,8 c) benötigt (35, 36).

Bisher haben wir nur den dämpfenden Einfluß des Gitters auf die Bewegung der Versetzung behandelt. Es gibt aber noch eine Reihe anderer Effekte, welche die Bewegung einer Versetzung behindern und zu einer Reibung Veranlassung geben können, z. B.

a) Innere Spannungen durch andere Versetzungen oder etwa durch Fremdatome und Ausscheidungen. Dieses Spannungsfeld kann einen teilweise statistischen Charakter tragen, so z. B. die inneren Spannungen im unverformten Realkristall oder auch die zusätzlichen Spannungen der neu erzeug-

<sup>1)</sup> Nur für  $v \ll c$  ist die obige Gleichung verwendbar.

ten Versetzungen, falls die Quellen statistisch verteilt sind<sup>1)</sup>. Falls die statistischen Spannungen ihr Vorzeichen auf einer Strecke wechseln, die kleiner als die betrachteten Laufwege sind, kann man sie als Reibungsspannungen betrachten.

#### b) Bildung und Bewegung von Sprüngen.

Diese Effekte spielen eine ganz wesentliche Rolle für den Mechanismus der plastischen Verformung und werden im letzten Abschnitt noch eingehend besprochen.

### III. Experimentelle Ergebnisse zur Verformung von metallischen Einkristallen

Im folgenden wird das neuere experimentelle Material zur plastischen Verformung zusammengestellt — unter besonderer Berücksichtigung derjenigen Experimente, auf denen die im IV. Abschnitt besprochenen theoretischen Ansätze fußen. Diese Ansätze beruhen auf der Idee der Versetzung, deren verschiedene Erscheinungsformen und Eigenschaften im II. Abschnitt dargestellt worden sind. Einige experimentelle Phänomene sind unmittelbar im Versetzungsbild verständlich. In diesem Fall erfolgt ihre Deutung schon in diesem Abschnitt. Andere Erscheinungen lassen sich erst in dem im IV. Abschnitt entworfenen umfassenderen Bild verstehen. (Es scheint uns nicht erstrebenswert, für jeden Einzeleffekt eine neue Theorie zu entwerfen, die andere, am gleichen Kristall beobachtete Erscheinungen völlig außer acht läßt.)

Es soll ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die hier gegebene Darlegung der experimentellen Erfahrung auf dem Gebiet der Plastizität von Metallkristallen die klassische Darstellung von E. SCHMID und W. BOAS aus dem Jahre 1935 keinesfalls ersetzen kann, sondern auf ihr aufbaut. Denn seit der Epoche des Scheibenmodells der Gleitung, die „der SCHMID-BOAS“ repräsentiert, hat sich das Beobachtungsmaterial — z. T. durch die Vorstellungen der Versetzungstheorie angeregt — außerordentlich erweitert und verfeinert.

Es war schon gesagt worden, daß wir uns hier wesentlich auf die Beschreibung des im stationären Zustand befindlichen verformten<sup>2)</sup> Einkristalls beschränken, also die Art, wie sich der Zustand im Fließen oder Kriechen einstellt, nicht diskutieren<sup>3)</sup>.

Wir betrachten nachstehend die folgenden vier Gruppen von Beobachtungen:

1. Auswahl der Gleitsysteme
2. Verfestigungskurve einschl. krit. Schubspannung
3. Gleitlinien und Deformationsbänder

<sup>1)</sup> Die Spannung einer Quelle resultiert dann außer aus  $\tau_a$  aus den Spannungen der aus ihr erzeugten Versetzungen (unstatistisch) und aus dem statistischen Spannungsfeld der aus anderen Quellen stammenden Versetzungen.

<sup>2)</sup> Auf einige Experimente zur Versetzungsstruktur und -beweglichkeit im unverformten Kristall wird in Abschnitt IV hingewiesen.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu die Berichte von COTTRELL, MOTT und SEEGER (IV, 2, 4, 3).

## 4. Veränderungen des Kristallinneren durch die Gleitung:

- a) Untersuchungen mit Röntgenstrahlung
- b) Widerstandsmessungen
- c) Messungen der gespeicherten Energie

in Abhängigkeit von folgenden „Parametern“ (soweit eine solche Abhängigkeit überhaupt bisher klar festgestellt wurde)

des Kristalls:

- a) Material
- b) Reinheitsgrad
- c) Orientierung
- d) Vor- oder Zwischenbehandlung oder -verformung (Richtung, Art, Temperatur, Verformungsgeschwindigkeit)
- e) Dimensionen
- f) Oberflächenbeschaffenheit

und des Versuchs:

- a) Temperatur während der Verformung
- b) Verformungsgeschwindigkeit
- c) Verformungsart

## 1. Zur kristallographischen Auswahl der Gleitsysteme

Gleitebenen und Gleitrichtungen („Gleitelemente“) eines sich verformenden Kristalls sind kristallographisch definiert. (Je eine Gleitebene und eine Gleitrichtung bilden zusammen ein „Gleitsystem“.) Die experimentelle Ermittlung der Gleitelemente der verschiedenen Metalle war eine der ersten Aufgaben der älteren Kristallplastizität, der das Scheibenmodell (Abb. 3) zugrunde lag. Ihre Ergebnisse sind bei SCHMID und BOAS (1) (insbesondere in der dortigen Tabelle 6) dargestellt. Sie sollen hier nur für die dichtest gepackten Metalle (kubische und hexagonale), auf die sich die theoretischen Untersuchungen bisher konzentriert haben, zusammengefaßt und durch neuere Resultate ergänzt werden<sup>1)</sup>.

Bei kubisch-flächenzentrierten Kristallen werden bei relativ tiefer Temperatur nur die dichtest gepackten Ebenen Typ (111) als Gleitebenen beobachtet, mit der dichtest gepackten Geraden Typ [110] als Gleitrichtung. Das sind 12 Gleitsysteme. Bei höherer Temperatur bleibt die Gleitrichtung vom Typ [110], während als Gleitebene oberhalb 200° C der Typ (110), oberhalb 400° C außerdem der Typ (100) dazu kommt (1, 2) (Al). Bei höherer Verformungsgeschwindigkeit wird (110) als Gleitebene auch bei Raumtemperatur beobachtet [Schlagversuche von CRUSSARD (2)]. Bei hexagonalen Kristallen ist die Basisebene mit ihren drei dichtest besetzten Geraden Gleitebene mit drei Gleitrichtungen. Auch hier treten bei höherer Temperatur andere Gleitebenen hinzu (3). Bei kubisch-raumzentrierten Metallen (insbesondere  $\alpha$ -Fe) ist die Gleitrichtung nach (1) ebenfalls die dichtest besetzte Gittergerade [111]. Als Gleitebenen werden aber nebeneinander (je nach Material, Temperatur und Orientierung in verschiedenem Maße) die Ebenen von Typ (110), (112) und (123) beobachtet (1, 4). Von diesen gehört nur (110) zu den dichtest gepackten Ebenen. [Die nächstdicht gepackten Ebenen (100) und (111) enthalten allerdings die Gleitrichtung nicht]. Diese Abweichung von der plausiblen Regel, daß bei tiefer Temperatur und normaler Verformungsgeschwindigkeit nur die dichtest gepackten Ebenen (also Ebenen größten Abstandes) als Gleitebenen fungieren, erschwert das Verständnis des plastischen Ver-

<sup>1)</sup> Auch im folgenden werden diese Metalle (neben gelegentlichen Hinweisen auf die technisch wichtigen kubisch-raumzentrierten Metalle) fast ausschließlich behandelt werden.

haltens der raumzentrierten Metalle. ANDRADE (4) nimmt an, daß die Wahl der Gleitebene durch das Verhältnis von Verformungstemperatur zu Schmelztemperatur des betreffenden Materials bestimmt wird, während OPINSKY und SMOLOCHOWKI eine Auswahl nach der Höhe der Schubspannung im Gleitsystem postulieren (5). Beide Kriterien scheinen nicht für alle raumzentrierten Metalle bei allen Temperaturen gültig zu sein. Auf der anderen Seite wäre die von CHEN und MADDIN (5) am Molybdän bestätigte Hypothese, daß die Gleitung auf (112) und (123)-Ebenen in Wirklichkeit eine Gleitung auf abwechselnden Stücken nicht paralleler (110)-Ebenen darstellt, sehr befriedigend für die theoretische Vorstellung.

Die Tatsache, daß die Gleitrichtung bei allen Metallen und Temperaturen eine dichtest besetzte Gittergerade ist, auf der also der kürzeste Translationsschritt ausgeführt werden muß (kürzester Burgersvektor), folgt im Versetzungsbild aus der starken Zunahme der Versetzungsenergie mit der Schrittlänge  $b$ . (Die Lage der Gleitebene für die Versetzung dieser Schrittlänge geht dagegen erst in höherer Näherung in die Energie ein [vgl. (89) und (90)].

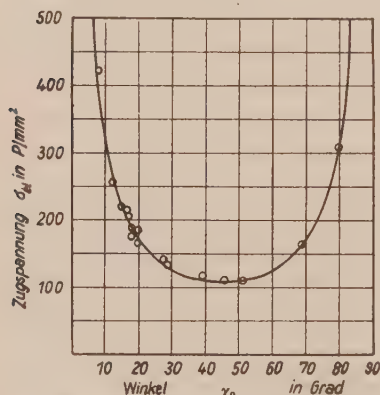


Abb. 39: Die kritische Zugspannung  $\sigma_{el}$  von Cd-Einkristallen mit verschiedenen Winkeln  $\alpha_0$  zwischen Gleitebene und Zugachse (theoretische Kurve nach dem SCHMID'schen Schubspannungsgesetz und Meßpunkte nach ANDRADE und ROSCOE, Proc. Phys. Soc. 49, 152, 1937).

der Normalen  $e$  auf die Schubspannungskomponente in diesem Gleitsystem ankommt:

$$\tau = \tau_{eg} = \sigma(\alpha e)(\alpha g) \quad \left| \quad \alpha = \text{Einheitsvektor in Richtung der Zugachse, } |e| = |g| = 1. \right.$$

Das von SCHMID (1) gefundene Schubspannungsgesetz besagt dementsprechend, daß ein beliebig orientierter Kristall dann und nur dann zu gleiten beginnt, wenn gerade diese Spannungskomponente  $\tau$  einen kritischen Wert  $\tau_{el}$  überschreitet. In Abb. 39 wird die Gültigkeit dieses Gesetzes, d. h. die

## 2. Die Verfestigungskurve einschließlich der kritischen Schubspannung

Abb. 1 zeigt eine typische, im Zugversuch gewonnene Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Einkristalls. Sie gibt die zum Erreichen einer Dehnung  $\epsilon$  benötigte Zugspannung  $\sigma$  an. Bis zu einer Spannung  $\sigma_{el}$  erhält man nur die durch die elastischen Moduln bestimmte Dehnung, die beim Entlasten zurückgeht. Für größere  $\sigma$  weicht die Kurve immer mehr von der elastischen Geraden ab<sup>1)</sup>. Die so ermittelten  $\sigma_{el}$ -Werte sind stark von der Orientierung des Kristalls abhängig, d. h. von der Lage der Zugachse im Kristallgitter.

Es ist plausibel, daß es für die Gleitung in Richtung  $g$  auf einer Ebene mit

<sup>1)</sup> Es ist oft schwierig, den Messungen willkürfrei eine Spannung zu entnehmen, die den Beginn der plastischen Verformung kennzeichnet. Manche Autoren extrapolieren dazu den Anfangsteil der Verfestigungskurven linear auf die Dehnung Null, andere geben die zum Erreichen einer festen, kleinen Abgleitung (z. B. 0,02%) benötigte-Spannung an.

Orientierungsunabhängigkeit der kritischen Schubspannung an Messungen am hexagonalen Cd belegt. Bei hexagonalen Metallen mit nur einer möglichen Gleitebenenschar tritt die Orientierungsabhängigkeit der Zugspannung  $\sigma_{el}$  viel stärker in Erscheinung als bei flächenzentrierten Metallen mit einer Auswahl von 4 nichtparallelen Gleitebenenscharen, von denen orientierungsbestimmt jeweils die mit der größten Schubspannung  $\tau_{eg}$  zu gleiten beginnt. Im Versetzungsbild bedeutet das SCHMID'sche Schubspannungsgesetz einfach, daß die Kraft  $\tau_{eg} \cdot b$  auf die Längeneinheit der Versetzung im Gleitsystem einen Grenzwert überschreiten muß, damit diese laufen kann und die Gleitung beginnt.

Die folgende Tabelle zeigt Meßwerte für die kritische Schubspannung bei Raumtemperatur<sup>1)</sup> im Verhältnis zum Schubmodul in Gleitebene und Gleitrichtung des Kristalls. Sie sollen nur das Verhältnis der empirischen zur „theoretischen Schubfestigkeit der Kristalle“ (Scheibenmodell) demonstrieren.

Material	$\tau_{el}$ [kp/mm <sup>2</sup> ]	$G$ [kp/mm <sup>2</sup> ]	$\tau_{el}/G$
Al	0,1	2700	$3,7 \cdot 10^{-5}$
Cu	0,1	4300	$2,3 \cdot 10^{-5}$
Zn	0,04	4000	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd	0,004	1700	$0,24 \cdot 10^{-5}$
$\alpha$ -Messing (70 : 30)	1,5	3400	$44 \cdot 10^{-5}$

Es erscheint also vernünftig, die gemessenen Spannungs-Dehnungs-Kurven insgesamt auf die Schubspannung  $\tau$  im betätigten Gleitsystem und auf ein kristallographisches Verformungsmaß, die Abgleitung, umzuzeichnen. Die Abgleitung  $a$  ist dabei als Differenz der Verschiebungen zweier paralleler Gleitebenen vom senkrechten Abstand 1 in Gleitrichtung definiert. In der Tat wird dadurch der orientierungsbedingte Streubereich der Spannungs-Dehnungs-Kurven beträchtlich verringert: Abb. 40 a und b stellt für technisches Al die Spannungs-Dehnungs-Kurven den Schubspannungs-Abgleitungs-Kurven gegenüber. Insbesondere fällt durch diese Umzeichnung bei hexagonalen Kristallen der als „geometrische Entfestigung“ bezeichnete Effekt weg (1), und die Schubspannung wächst monoton mit der Abgleitung. Man bezeichnet die Erhöhung der kritischen Schubspannung im Verlauf der Gleitung ( $\tau - \tau_{el}$ ) als Verfestigung und die Darstellung  $\tau(a)$  dementsprechend als Verfestigungskurve.

Die im Anschluß an das SCHMID'sche Schubspannungsgesetz gelegentlich ausgesprochene Vermutung, daß die Verfestigungskurve ebenfalls generell orientierungsunabhängig wäre, hat sich indessen gerade in jüngster Zeit bei flächenzentrierten Kristallen hoher Reinheit als falsch erwiesen. Im Anschluß an Beobachtungen von MASING und RAFFELSIEPER (6) ist von LANGE und

<sup>1)</sup> Die kritische Schubspannung wird durch die Temperatur nicht größenordnungsmäßig geändert.

LÜCKE (7), STAUBWASSER (11) und zahlreichen weiteren Autoren (8) der in Abb. 41 und 42 dargestellte systematische Orientierungsgang der

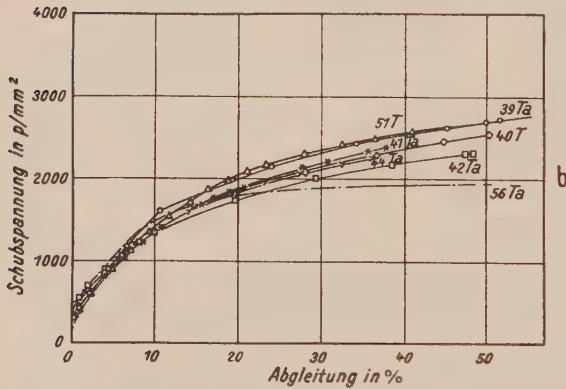
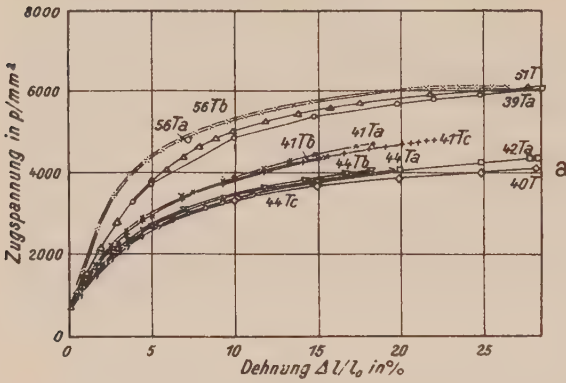


Abb. 40: a) Spannungs-Dehnungs-Kurven und b) Schubspannungs-Abgleitungs-Kurven von Einkristallen verschiedener Orientierung aus 99,5% Al, nach (7a).

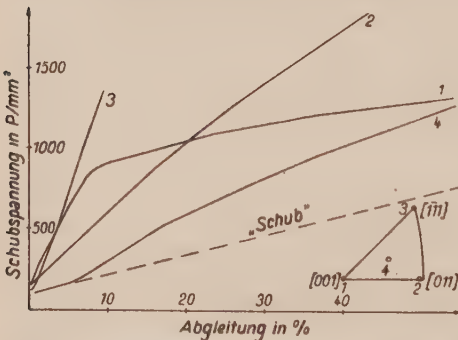


Abb. 41: Verfestigungskurven von Reinstaluminiumkristallen extremer Orientierungen bei Raumtemperatur, nach (11).

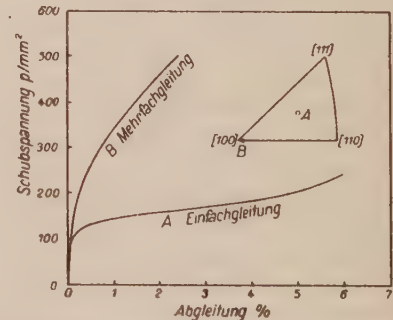


Abb. 42: Anfangsteile der Verfestigungskurven zweier Reinst-Al-Kristalle verschiedener Orientierung, nach (7b).

Verfestigungskurve aufgedeckt worden. Die Orientierung der Kristalle ist dabei wie üblich durch die Lage der Zugachse im Grunddreieck der stereographischen Projektion kubischer Gitter angegeben. Die flachste, im Zugversuch bei Reinst-Al-Einkristallen erzielbare Verfestigungskurve (Raumtemperatur) zeigt einen linearen Anfangsteil („easy glide“) bis zu  $a = 5\%$ , darauf einen stärkeren Verfestigungsanstieg („Knick“ der Verfestigungskurve), der bei größerer Abgleitung wieder geringer wird. Die Orientierung liegt dabei in der Mitte des Dreiecks. Nähert sich die Zugachse von dieser Lage dem Rand des Dreiecks, so wird die Verfestigungskurve systematisch in je nach der Randlage charakteristisch verschiedener Weise steiler. Die

Kurven der Grenzlagen des Dreiecks Nr. 1 bis 4 sind ebenfalls eingezeichnet. Der lineare Anfangsteil wird bei Annäherung an den Rand kleiner. Von einer orientierungsunabhängigen Verfestigungskurve kann also bei reinsten flächenzentrierten Kristallen nicht die Rede sein. Es liegt nahe, die bei Annäherung an den Rand des Orientierungsdreiecks zunehmende Verfestigung auf die Wirkung der anderen Gleitsysteme des flächenzentrierten Kristalls zurückzuführen. Ein Teil dieser Gleitsysteme bekommt ja bei Randorientierung

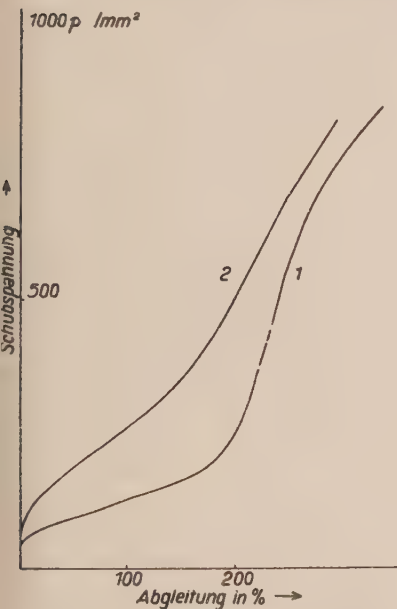


Abb. 42 a: Verfestigungskurven von Zn-Einkristallen bei Raumtemperatur nach (10). (Kurve 1 bei mittlerer Orientierung, Kurve 2 bei symmetrischer Orientierung der Kristalle hinsichtlich zweier Gleitrichtungen der Basis).

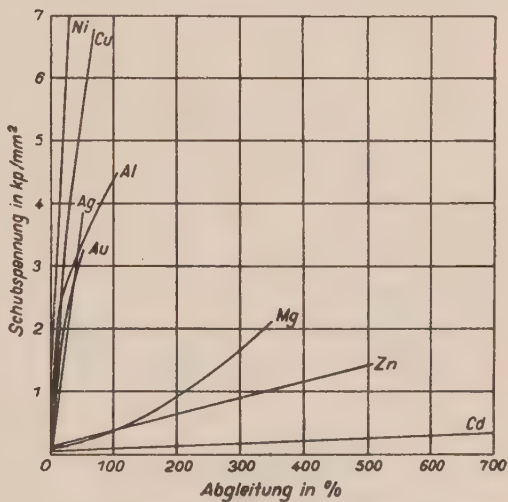


Abb. 43: Verfestigungskurven verschiedener Metalle bei Raumtemperatur, aus (7).

dieselbe äußere Spannung wie das die makroskopische Gleitung tätige Gleitsystem. Trotzdem setzt sich auch bei solcher Orientierung ein Gleitsystem (jedenfalls abschnittsweise) durch, nämlich dasjenige, welches wegen seiner — wenn auch nur infinitesimal — größeren Schubspannung die Gleitung begonnen hat. Eine gleichzeitige grobe Abgleitung nach zwei Gleitsystemen an derselben Stelle ist offensichtlich sehr schwierig<sup>1)</sup>. Das Hauptgleitsystem wird aber von den anderen Gleitsystemen „gestört“. Das hat eine stärkere Verfestigung zur Folge. Nach dieser Vorstellung läßt sich die Orientierungsabhängigkeit der Verfestigungskurve reiner kubisch-flächenzentrierter Kristalle qualitativ gut beschreiben (8) (siehe Abschn. IV).

<sup>1)</sup> Die „Doppelgleitung“ scheint in Wirklichkeit alternierende Gleitung zu sein.

Bei weniger (nur technisch) reinen Kristallen überdeckt offenbar die durch Fremdatome bewirkte Behinderung der Gleitung den durch die anderen Gleitsysteme hervorgerufenen orientierungsabhängigen Verfestigungszuwachs, sofern nicht extreme Orientierungen vorliegen (vgl. KARNOP und SACHS (9)).

Nach dieser Vorstellung sollte man bei hexagonalen Kristallen mit nur einer Schar von Gleitebenen und nur drei Gleitsystemen einfachere Verhältnisse vorfinden. In der Tat sind die Verfestigungskurven von Zinkkristallen bei Raumtemperatur von der Orientierung ziemlich unabhängig und zeigen bei mittlerer Abgleitung einen linearen Verlauf (10) (Abb. 42a). Nur Kristalle, deren Orientierung so liegt, daß zwei Gleitrichtungen der Basisebene die gleiche äußere Spannung bekommen, verfestigen sich stärker.

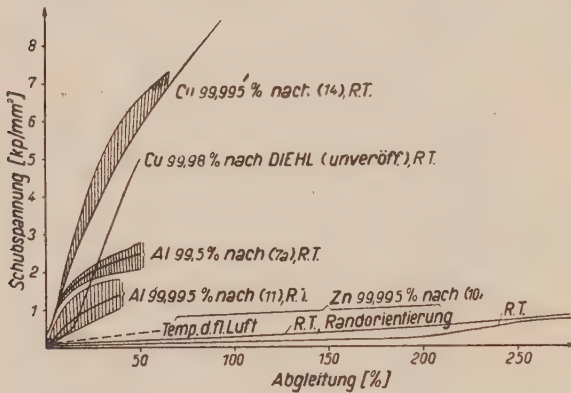


Abb. 44: Verfestigungskurven von Einkristallen einiger reiner Metalle. Den Raumtemperaturmessungen (R.T.) ist eine Kurve für Zn bei 90° K gegenübergestellt. Die orientierungsbedingten Streubereiche sind schraffiert. Eine Kurvenschar für technisch reines Al (99,5%) ermöglicht den Anschluß an die älteren Messungen der Abb. 43.

In Abb. 43 und 44 sind die Verfestigungskurven verschiedener dichtest gepackter Metalle bei Raumtemperatur zusammengestellt. Die erste Abbildung (nach SCHMID und BOAS) zeigt insbesondere die bessere Gleitfähigkeit hexagonaler Kristalle im Vergleich zu kubisch-flächenzentrierten, welche, wie schon oben angedeutet wurde, hauptsächlich in der geringeren Zahl möglicher Störungen der hexagonalen Basisgleitung begründet ist<sup>1)</sup>.

Abb. 44 enthält neuere

Messungen an Reinst-Al, Reinst-Cu und an Zink. Die vergleichsweise eingezeichnete Verfestigungskurve von technisch reinem Al liegt beträchtlich über der für Reinst-Al. Für Zink ist neben der Kurve bei Raumtemperatur (mittlere und Grenz-Orientierungen) auch die Verfestigungskurve bei der Temperatur der flüssigen Luft angegeben, da bei der Raumtemperaturverformung von Zink sicher schon ein Erholungsvorgang überlagert ist.

In der Literatur findet man gelegentlich angegeben, daß das Verfestigungsgesetz flächenzentrierter Kristalle eine Parabel, das hexagonaler Kristalle eine Gerade sei. Die Abb. 44 zeigt, wie schlecht sich die neueren Messungen diesem Schema einfügen, insbesondere wegen der starken Orientierungsabhängigkeit der Verfestigungskurve flächenzentrierter Kristalle. Auch beim

<sup>1)</sup> Dieser Unterschied in der Verfestigung bleibt auch dann bestehen, wenn man die Schubspannung auf den Schubmodul bezieht und Kurven gleicher reduzierter Temperatur  $T/T_s$  ( $T_s$  = Schmelztemperatur) vergleicht.

Zn ist der Verlauf für  $a < 5\%$  und  $a > 150\%$  komplizierter (ganz abgesehen von der Zwillingsbildung).

Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung ist erstaunlich gering; auch bei Heliumtemperatur kann man Metallkristalle schon unter relativ kleinen Spannungen plastisch verformen. Abb. 45 zeigt den Temperaturgang der kritischen Schubspannung hexagonaler Metalle nach SCHMID und BOAS. Die auf  $T = 0$  extrapolierte kritische Schubspannung liegt für Zink und Cadmium höchstens um einen Faktor 4 über der beim Schmelzpunkt. Bei flächenzentrierten Metallen scheint die Temperaturabhängigkeit noch geringer zu sein: Die kritische Schubspannung bei der Temperatur der fl. Luft

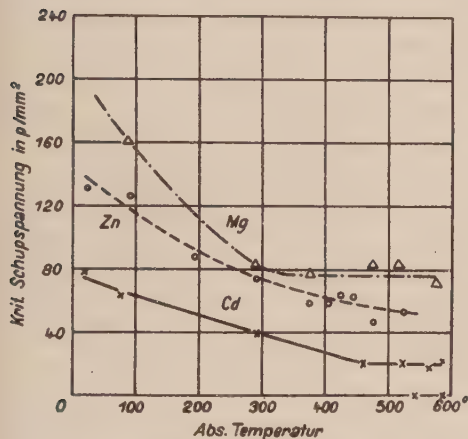


Abb. 45: Kritische Schubspannung hexagonaler Metalle in Abhängigkeit von der Temperatur, nach (I).

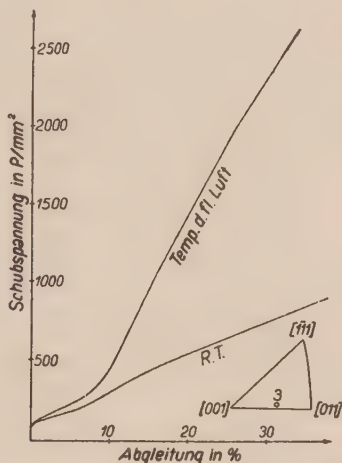


Abb. 46: Verfestigungskurven zweier Proben desselben Kristalls bei verschiedenen Temperaturen, nach (11).

wird praktisch gleich der bei Raumtemperatur gefunden [Al: (11, 12), Cu: (13, 14), Au: (15)]<sup>1)</sup> BLEWITT [Cu: (14)] mißt sogar bei 4° K keine größere krit. Schubspannung als bei 300° K.

Bei tiefer Temperatur ist die Verfestigungskurve flächenzentrierter Kristalle in ihrem (linearen) Anfangsteil ebenfalls praktisch von der Temperatur unabhängig. Abb. 46 zeigt typische Kurven nach STAUBWASSER (11) für Aluminium. Ähnliche Verhältnisse findet BLEWITT (14) bei Cu. Oberhalb des Knicks der Verfestigungskurve, der für Al bei maximal 5% Abgleitung, für Cu bei maximal 25% Abgleitung liegt, sinkt die Verfestigungskurve dagegen stark mit zunehmender Temperatur ab.

Bei höherer Temperatur überlagert sich der durch die Verformung bedingten Verfestigung eine thermisch aktivierte Entfestigung: Der Kristall „erholt“ sich. Das macht sich insbesondere darin bemerkbar, daß der Verlauf der

<sup>1)</sup> ROSI u. MATHEWSON (26) finden eine unerwartet starke Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung und auch des  $E$ -Moduls von Reinst-Al, die mit den anderen Messungen nicht verträglich ist.

gemessenen Verfestigungskurve stark von der Verformungsgeschwindigkeit abhängt (im Gegensatz zu tiefen Temperaturen), d. h. von der Zeit, die der entfestigende Vorgang während der Verformung hatte, um sich auszuwirken. Man kann diesen Vorgang der *Erholung* gesondert studieren, wenn man einen bei tiefer Temperatur verformten Kristall auf einer bestimmten höheren Temperatur hält und die relative Verfestigungsabnahme (Erniedrigung der kritischen Schubspannung auf den Grenzwert des unverformten Kristalls) im Laufe der Zeit beobachtet. Abb. 47 zeigt solche „Erholungsisothermen“ nach MASING und RAFFELSIEPER (6) an Reinst-Al, die meist logarithmisch mit der Zeit verlaufen. Aus derartigen Untersuchungen hat sich ergeben:

1. Unterhalb einer gewissen Temperatur  $T_0$  tritt während der üblichen Versuchszeiten keine Erholung der Verfestigung ein. (Die Angabe „tiefe“ bzw. „hohe“ Temperatur bezieht sich in unserer Darstellung auf  $T_0$ .) Über die Größe von  $T_0$  gibt es keine sicheren Angaben: für Al sollte man sich bei Raumtemperatur noch unterhalb  $T_0$  befinden<sup>1)</sup>, während für Zink  $T_0$  etwa bei  $-50^\circ \text{C}$  liegt (86).

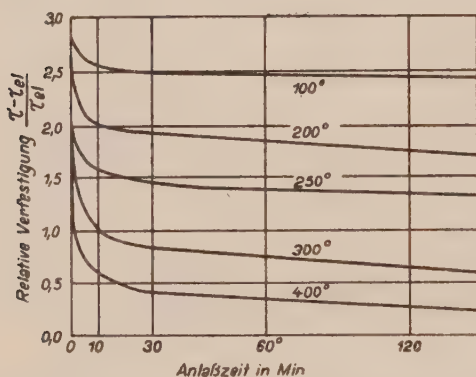


Abb. 47: Zeitliche Abnahme der Verfestigung eines bei Raumtemperatur verformten Al-Einkristalls beim nachfolgenden Glühen bei der angegebenen Temperatur, nach (6). Die Verfestigung ist auf die kritische Schubspannung bei Raumtemperatur bezogen.

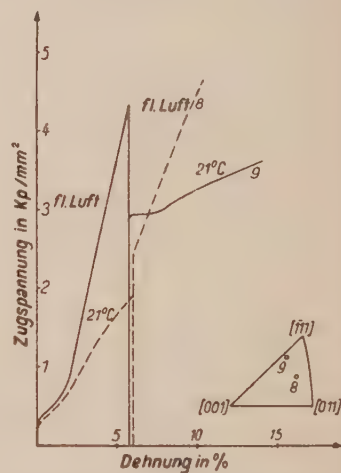


Abb. 48: Effekt eines Temperaturwechsels zwischen  $90^\circ \text{K}$  und  $300^\circ \text{K}$  auf die Spannungs-Dehnungs-Kurve von Reinst-Al-Kristallen, nach (11).

2. Ein im flachen Anfangsteil der Verfestigungskurve (weniger als etwa 5%) verformter Al-Kristall erholt sich vollständig<sup>2)</sup>, während nach größerer Verformung die kritische Schubspannung auch durch noch so langes Tempern nicht wieder auf den Wert des unverformten Kristalls absinkt. Zinkkristalle erholen sich auch nach größerer Verformung (bis etwa 150%) vollständig, so daß man einen Versuch mehrmals am gleichen Kristall ausführen kann. Änderungen der Versuchstemperatur während der Messung der Verfestigungskurve zeigen, wie sich der zur neuen Temperatur gehörende Verformungs-

<sup>1)</sup> Staubwasser (pers. Mitteilung) und (39).

<sup>2)</sup> LANGE (76) und BAUSER (Diss. Stuttgart).

mechanismus in dem zu einer anderen Temperatur gehörigen Verfestigungszustand des Kristalls einstellt. Asymptotisch wird natürlich die zur neuen Temperatur gehörende Verfestigungskurve erreicht. Abb. 48 gibt solche Versuche von STAUBWASSER (11) wieder, bei denen die Temperatur von der der flüssigen Luft zur Raumtemperatur und umgekehrt geändert wurde. Beim Temperaturwechsel war der Kristall entlastet. Nach der Wiederbelastung bei Raumtemperatur nach vorausgegangener Verformung bei fl.-Luft-Temperatur beobachtete STAUBWASSER zunächst eine verfestigungsfreie Verformung von etwa 1,5%, die in unregelmäßigen Sprüngen vor sich ging. STOKES und COTTRELL (16) finden bei unmittelbarem Wiederbelasten bei 20° C und besonders bei 100° C (nach vorausgegangener fl.-Luft-Verformung) sogar eine Art von „Streckgrenze“, d. h. eine Spannungsspitze am Verformungsbeginn mit anschließender „Entfestigung durch Verformung“. Tempern sie den Kristall etwa eine Stunde lang bei 100° C vor der Wiederbelastung bei 20° C, so verschwindet die Streckgrenze nahezu vollständig.

Zur Aufnahme der Verfestigungskurve wird der Kristall meist mit konstanter Geschwindigkeit  $\dot{a}$  gedehnt. Eine Variation dieser Verformungsgeschwindigkeit

hat (unterhalb der Erholungstemperatur) nur relativ geringen Einfluß auf den Verfestigungsverlauf (verglichen mit Änderungen der Versuchstemperatur). Zur Klärung der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Verfestigung sind Änderungen von  $\dot{a}$  um Zehnerpotenzen notwendig. Zwei Verfestigungskurven von Al-Einkristallen gleicher Orientierung, die von STAUBWASSER (11) mit  $\dot{a}_1 = 3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  und  $\dot{a}_2 = 3 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  gemessen wurden (Abb. 49) zeigen immerhin, daß der Anfangsteil der Verfestigungskurve kaum von  $\dot{a}$  abhängt, während sich bei größeren Verformungen der schneller gedehnte Kristall stärker verfestigt. ROSCOE (17) findet bei Cd (bei Raumtemperatur) die in Abb. 50 gezeigte logarithmische Zunahme der kritischen Schubspannung mit der Verformungsgeschwindigkeit.

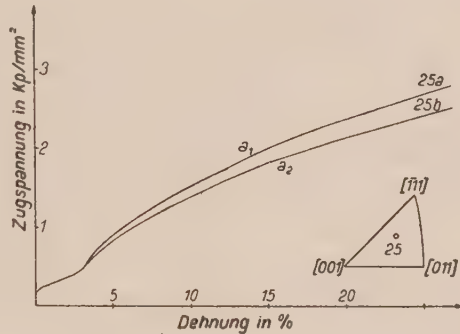


Abb. 49: Verfestigungskurven zweier Proben eines Al-Einkristalls, die mit Abgleitgeschwindigkeiten  $\dot{a}_1 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$  und  $\dot{a}_2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  verformt wurden, nach (11).

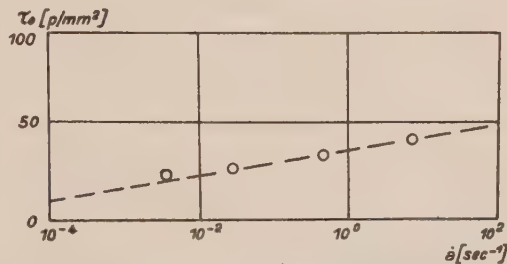


Abb. 50: Kritische Schubspannung von Cd bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Abgleitgeschwindigkeit, nach (17).

Der Einfluß der *Reinheit* der verwendeten Metalle auf den Verlauf der Verfestigungskurve wird schon beim Vergleich technisch reinen (99,5%) und reinsten (99,995%) Aluminiums deutlich (s. Abb. 44). Systematische Untersuchungen von legierten Kristallen definierter Zusammensetzung haben allgemeiner folgendes ergeben (1) (wir betrachten zunächst nur einfache *Substitutionslegierungen*): Die kritische Schubspannung wird durch Beimengung anderer Metalle erhöht. Ein typisches Beispiel zeigt Abb. 51 für die lückenlose kub.-flz. Mischkristallreihe Ag-Au; vgl. auch (88) für Al mit Zusätzen.

Die Wirkung von Beimengungen auf den Verfestigungsverlauf ist in Abb. 52 für Zink mit  $\frac{1}{10}$  bis 6 Atom-% Cd dargestellt: Die Verfestigungskurve verläuft hier um so flacher, je höher die kritische Schubspannung, d. h. der Fremdmetallzusatz ist<sup>1)</sup>.

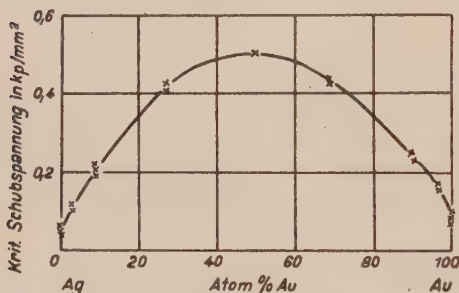


Abb. 51: Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Ag-Au-Mischkristallen, aus (1).

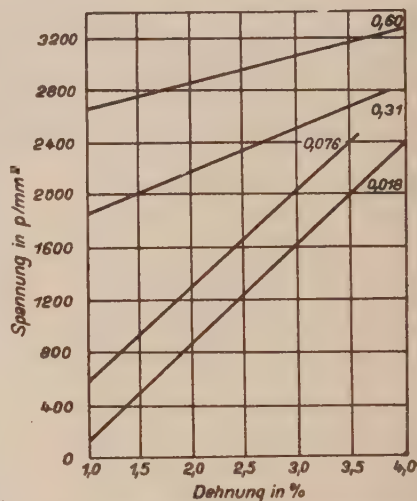


Abb. 52: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Zn-Kristallen mit verschiedenem Cd-Zusatz (in Atomprozenten angegeben), aus (1).

Das beobachtet man auch bei  $\alpha$ -Messing. Der besonders flache Verlauf der Verfestigungskurve von 70:30-Messing wird zudem erläutert durch die Beobachtung des „Überschießens“ der Zugachse über den Rand des Orientierungsdreiecks des Hauptgleitsystems. Dort müßte das spannungsmäßig gleichberechtigte zweite Gleitsystem die weitere Gleitung übernehmen. Offensichtlich ist dieses Gleitsystem hier aber sehr passiv. Dementsprechend ist die Störungsverfestigung des Hauptgleitsystems relativ gering. SUZUKI (18) hat zur Erklärung der höheren kritischen Schubspannung legierter flächenzentrierter Kristalle darauf hingewiesen, daß in der „hexagonalen“ Schicht innerhalb einer aufgespaltenen Versetzung des flächenzentrierten Gitters eine andere Gleichgewichtszusammensetzung der Legierung vorliegt. Von dieser Konzentrationswolke wird die Versetzung losgerissen durch die kritische Schubspannung, die also größer ist als die zur Bewegung durch die homogene Legierung nötige Mindestspannung. Die unter erhöhter Spannung durch den Kristall getriebene Versetzung sollte entsprechend weniger behindert werden, was sich in dem flachen Verfestigungsanstieg äußert<sup>2)</sup>.

Diese erhöhte kritische Schubspannung („SUZUKISCHE Streckgrenze“) kommt also durch eine heterogene räumliche Verteilung der verschiedenen einander

<sup>1)</sup> Anm. b. d. Korr. s. S. 163.

<sup>2)</sup> Anm. b. d. Korr. s. S. 163.

substituierenden Atomsorten im Kristall zustande, die die Versetzungen selbst hervorrufen.

Eine solche Heterogenität tritt bei geeignet behandelten Legierungen (bei tiefer Temperatur) u. U. schon infolge der Bindungsunterschiede der Atomsorten auf.

Im Falle einer mehr oder weniger ausgeprägten Entmischung („Ausscheidung“) der Legierung beobachtet man eine beträchtliche Verfestigung (Prinzip des Duraluminums<sup>1)</sup>). CRUSSARD (persönliche Mitteilung) hat festgestellt, daß Al mit 0,2% Si in Lösung Verfestigungskurven mit flachem Anfangsteil aufweist, mit ausgeschiedenem Si dagegen nur steile Verfestigungskurven<sup>2)</sup>. Im anderen Falle der gegenseitigen *Ordnung* der Legierungspartner („Überstruktur“) wirken sich folgende zwei Zustände verschieden aus: Falls sich die Ordnung nur über relativ kleine Kristallbereiche erstreckt („Nahordnung“), hat man nach FISHER (19) mit einer zusätzlichen Verfestigung infolge der Vergrößerung der „Oberfläche“ der Ordnungsbezirke zu rechnen. Der Aufbau einer „Fernordnung“ über weite Bereiche des Kristalls bei tiefer Temperatur erfordert auch einen völligen Umbau der Versetzungsstruktur, weil die Versetzungen des ungeordneten Mischkristalls im geordneten „unvollständig“ sind. Die neuen vollständigen Versetzungen (im einfachsten Falle von doppeltem Burgersvektor) finden dann einen homogenen Kristall vor. Dementsprechend ist die kritische Schubspannung im ferngeordneten Zustand kleiner als im ungeordneten. Andererseits führt die hohe Versetzungenergie zu ernsthaften Wechselwirkungsbehinderungen im Verlauf der Verformung, so daß die Verfestigungskurve des ferngeordneten Kristalls später steiler als die des ungeordneten verläuft. Als Beispiel zeigt Abb. 53 Verfestigungskurven von geordneten und ungeordneten  $\text{AuCu}_3$ -Kristallen<sup>3)</sup>.

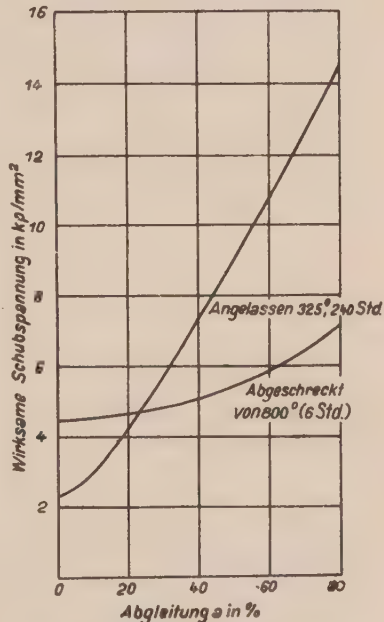


Abb. 53: Verfestigungskurven von geordneten (angelassenen) und ungeordneten (abgeschreckten)  $\text{AuCu}_3$ -Kristallen, aus (1).

Bisher haben wir nur speziell die Verfestigung von Substitutionslegierungen betrachtet, bei denen sich die Legierungspartner in ihrer Größe nicht allzusehr unterscheiden. Kleine Nichtmetallatome können sich in geringem Ausmaß auf Zwischengitterplätze des Metallgitters einlagern, was im allgemeinen zu Verzerrungen des Wirtsgitters führt. Es war die grundlegende Idee von COTTRELL (20), daß diese Verzerrungen reduziert werden,

<sup>1)</sup> Die verfestigende Wirkung ausgeschiedener Partikel hängt vom Verhältnis ihres Abstandes zum Krümmungsradius der Versetzungslinie in ihrem Spannungsfeld ab. Vgl. dazu COTTRELL (IV, 2).

<sup>2)</sup> Anm. b. d. Korr. s. S. 163.

<sup>3)</sup> Anm. b. d. Korr. s. S. 163.

wenn die *Fremdatome* sich in den Kern einer Versetzung legen. Diese Vorstellung erklärt quantitativ eine Reihe von Beobachtungen einer erhöhten und scharf ausgeprägten kritischen Schubspannung, die als „Streckgrenze“ bekannt ist.

Die Abb. 54 zeigt Verfestigungskurven eines Stickstoff enthaltenden Zn-Kristalls nach WAIN und COTTRELL (20). Der getemperte Kristall beginnt die Verformung abrupt unter einer höheren Spannung, als er zur weiteren Verformung benötigt (I). Bei unmittelbarer Entlastung und Wiederbelastung verformt er sich weiter, ohne eine Streckgrenze zu zeigen (II). Nach neuerlichem Tempern tritt die Streckgrenze wieder auf (III). Nach COTTRELL reißen sich die Versetzungen an der Streckgrenze von dem ihnen angelagerten N-Atomen los (Kurve I) und laufen ihnen davon. Während des Temperns diffundieren die N-Atome wieder zu den Versetzungen („Alterung“, (III)). Die eingehende Darstellung der Theorie der Alterung und der Streckgrenze überhaupt geht über den Rahmen dieses Berichts hinaus. Es sei dafür auf die Arbeiten der COTTRELLSchen Gruppe (20) verwiesen.

Streckgrenzen wurden bisher besonders beim (kubisch-raumzentrierten) polykristallinen und einkristallinen Fe mit C oder N und beim polykr. Mo mit N gefunden, bei Einkristallen des hexagonalen Cd, Zn,  $\beta$ -Messing mit N und in geringerem Ausmaß auch bei flz.



Abb. 54: Beginn der plastischen Verformung von Zn-Kristallen mit Stickstoff nach (20): Kurven I und III nach Temperung bei 180° C, Kurve II unmittelbar nach Kurve I aufgenommen.

Kristallen:  $\alpha$ -Messing, Al mit Cu, Zn, H und in technischem Al. Bei letzteren Kristallen überlagert sich die auf der unterschiedlichen Atomgröße beruhende COTTRELLSche Streckgrenze der durch die Versetzungsaufspaltung hervorgerufenen SUZUKISchen Streckgrenze. In kub.-raumzentr. Metallen verhindert die fehlende Versetzungsaufspaltung den SUZUKI-Effekt, während die COTTRELLSche Wechselwirkung zwischen Versetzung und Fremdatom hier besonders stark ist. Die SUZUKI-Streckgrenze ist nicht so ausgeprägt, bedarf stärkerer Fremdatomzusätze, während die COTTRELLSche Streckgrenze bei Eisen mit nur  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  Gewichts-% C am stärksten auftritt. Ferner unterscheiden sich beide Streckgrenzen in ihrer

Temperaturabhängigkeit: Die thermische Bewegung kann wohl den Versetzungen beim Losreißen von einzelnen C- oder N-Atomen helfen, nicht aber von den ausgedehnten SUZUKISchen Konzentrationswolken (siehe Abschnitt IV, S. 144).

Die *Wärmebehandlung* der Einkristalle vor der Verformung bestimmt nicht nur die Verfestigung von Legierungen, indem sie die Verteilung der verschiedenen Atomsorten ändert, sondern auch die Verfestigung reiner Metalle, indem sie die ursprüngliche *Versetzungsverteilung* („Grundstruktur“) beeinflusst.

Nach DEHLINGER und GISEN (21) zeigen durch Rekristallisation hergestellte Al-Einkristalle eine besser definierte kritische Schubspannung als durch Erstarrung aus einer Schmelze gewonnene, welche schon von sehr kleinen Spannungen ab kontinuierlich zu gleiten beginnen. Nach den in Punkt 3 zu besprechenden Röntgenuntersuchungen haben Schmelzflußkristalle eine ausgeprägtere Versetzungsstruktur, sind also weniger

perfekt. Nicht nur die Herstellung, sondern auch das Tempern von Einkristallen oberhalb der Erholungstemperatur sowie die Art der anschließenden Abkühlung auf die Versuchstemperatur wirken sich auf die kritische Schubspannung aus: LI, WASHBURN und PARKER (22) fanden an Zn-Kristallen ein um so größeres  $\tau_{el}$ , je höher die Glüh-temperatur war und je schneller abgekühlt wurde, während der darauf folgende Verfestigungsanstieg sich als unabhängig von der Wärmebehandlung erwies. Die Diffusionsmöglichkeit der bei der Erstarrung eingefrorenen atomaren Löcher, die das Versetzungsnetzwerk stark beeinflussen, könnte für diese Unterschiede verantwortlich sein.

Die Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Versetzungsgrundstruktur wird unmittelbar deutlich bei den PARKERSCHEN (23) Schubversuchen (s. u.) an Zn- und Cu-Kristallen mit mechanisch erzeugten Kleinwinkelkorngrenzen: Abb. 55. Wiederum wird der Verfestigungsanstieg da-

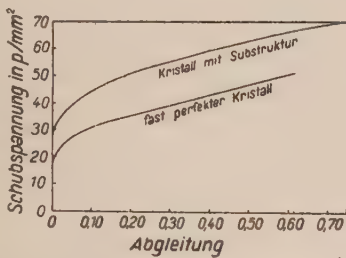


Abb. 55: Wirkung von Kleinwinkelkorngrenzen (Substruktur) auf die Verfestigungskurven von Zn-Kristallen, nach (23).

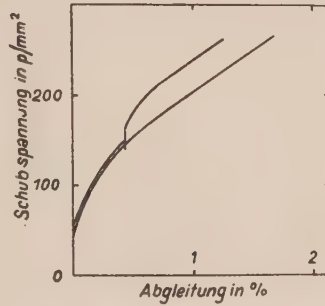


Abb. 56: Wirkung einer kleinen Zwischentorsion auf die Zugverfestigungskurven von Al-Einkristallen, nach (12).

durch nicht erhöht im Gegensatz zu  $\tau_{el}$ . PAXTON und COTRELL (12) erzeugten eine die reguläre Gleitung behindernde Versetzungsstruktur durch eine kleine vorausgehende Torsion des Aluminiumkristalls, die andere Gleitsysteme in Tätigkeit setzt und Kreuzungsstellen für die Versetzungen des Hauptgleitsystems schafft. Abb. 56 zeigt die Erhöhung der Mindestspannung für die Weiterdehnung. (Bei anderen Kristallen wird außerdem die Verfestigungskurve steiler nach der Torsion.) Das zeigt den verfestigenden Einfluß der Wechselwirkung von Versetzungen verschiedener Gleitsysteme (S. 157).

Bisher haben wir die Verfestigung in Abhängigkeit von Einflüssen geschildert, die im ganzen Kristallvolumen wirksam sind. Die endliche, insbesondere oft kleine Ausdehnung der Versuchsstücke bringt eine Reihe von Oberflächeneffekten hinzu, die im folgenden skizziert werden.

Die Abhängigkeit der Verfestigung von den *Probendimensionen* ist selten und mit unterschiedlichen Ergebnissen untersucht worden: MAKIN [siehe ANDRADE (24)] stellt eine Zunahme der kritischen Schubspannung von Cd-Einkristallen mit abnehmendem Durchmesser unterhalb von 0,5 mm fest. GILMAN (25) findet bei Zn-Kristallen gleicher Orientierung, aber verschiedener Lage der Gleitrichtung bezüglich der Seiten eines rechteckigen Querschnitts von  $1,3 \times 10 \text{ mm}^2$  eine um so größere kritische Schubspannung und Verfestigung, je kürzer der Kristall in Gleitrichtung ist. Er findet das

SCHMID'sche Schubspannungsgesetz bestätigt. Im Gegensatz dazu beobachten WU und SMOLOCHOWSKI an Al-Kristallen von  $0,2 \times 2 \text{ mm}^2$  Querschnitt, daß sich unter Gleitsystemen, die etwa gleiche Schubspannung haben, dasjenige betätigt, in dessen Gleitrichtung der Kristall am dünnsten ist.<sup>1)</sup>

Zahlreiche Untersuchungen sind dem Einfluß der *Beschaffenheit der Probenoberfläche* auf die Verfestigung gewidmet worden. Wir können hier nur auf ihre wichtigsten Ergebnisse eingehen, verweisen im übrigen auf den Bericht von ANDRADE (24). Es wird eine starke Erhöhung der kritischen Schubspannung sowie der anfänglichen Verfestigung von Cd- und Zn-Kristallen durch Oxydhäute, Hydroxydhäute oder gar elektrolytisch niedergeschlagene Cu-Schichten (27) von nur einigen 100 Å — 1000 Å Dicke beobachtet (ANDRADE und Mitarbeiter, COTTRELL und Mitarbeiter). Der Effekt wird um so kleiner, je langsamer man verformt. Beim Abätzen dieser Oxydhaut während der Verformung tritt eine beträchtliche Steigerung der Fließgeschwindigkeit auf (im Gegensatz zum Abätzen bei der Verformung eines entsprechenden nicht oxydierten Kristalls). Es liegt danach die Annahme

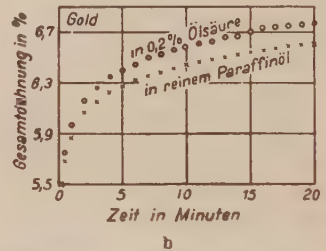
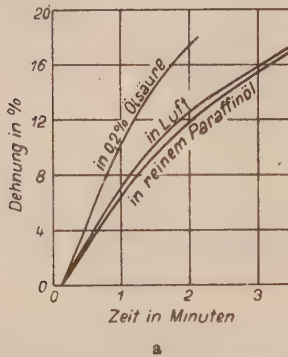


Abb. 57: Fließkurven von einkristallinem Cd (Abb. 57a) und polykristallinem Au (Abb. 57b) mit und ohne oberflächenaktive Umgebung („Rehbinder-Effekt“), nach (30).

nahe<sup>2)</sup>, daß der Austritt der Versetzungen aus der Kristalloberfläche durch eine Oxydhaut der oben genannten Dicke bei kleinen Spannungen wesentlich behindert wird. Beim Wegätzen der Haut während der Verformung liefert der Austritt der dahinter aufgestauten Versetzungen einen merklichen Beitrag zur Abgleitung nach. BARRETT (28) bestätigt diese Deutung bei Torsionsversuchen an Zn und anderen Metallen, indem er feststellt, daß diese (positive) Abgleitung auch dann noch spontan nachgeliefert wird, wenn der Kristall schon wieder entlastet wurde. („Anomale“ Nachwirkung, in entgegengesetzter Richtung zur normalen elastischen Nachwirkung.)

Unabhängig von diesen „Oxydhaut“-Effekten sind nach neueren Untersuchungen von MASING (30) und Mitarbeitern offenbar die Beobachtungen von REHBINDER und LICHTMAN (29) u. a., denen zufolge die Fließgeschwindigkeit von Kristallen mit reinen

<sup>1)</sup> Anm. b. d. Korr. s. S. 163.

<sup>2)</sup> Nach FISHER (28) erhöht eine Oxydhaut die Anfangsverfestigung, indem sie die spannungsmäßige Bevorzugung von Oberflächenquellen (s. u.) aufhebt.

Oberflächen in Paraffinöl durch Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen (z. B. 1% Ölsäure) gesteigert wird. Abb. 57a und b zeigen Fließkurven von einkristallinem Cd und polykristallinem Au<sup>1)</sup>. Es handelt sich hier offensichtlich um eine Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Kristalls gegen das umgebende Medium, die den Stufenversetzungsaustritt entgegenwirkt. Eine solche Erniedrigung der Oberflächenspannung ließ sich auch durch anodische oder kathodische elektrochemische Polarisation in einem Elektrolyten erreichen, was ebenfalls zu verstärktem Fließen der Au-Drähte führte (31).

Die bisher beschriebenen Verfestigungsmessungen beruhen zum größten Teil auf Zugversuchen. Die dem Gleitvorgang angemessene *Verformungsart* wäre freilich das Abschieben des Kristalls auf der Gleitebene (e) in Gleitrichtung (g). Solche Versuche sind von KOCHENDÖRFER und Mitarbeitern sowie neuerdings von PARKER und Mitarbeitern durchgeführt worden, wobei allerdings z. T. beträchtliche Schwierigkeiten aufgetreten sind. Das Ergebnis eines solchen Schubversuchs hängt nämlich stark von dem Verhältnis des Fassungsabstandes  $d$  zur Probendicke  $p$  sowie von dem Ausgangswinkel  $\lambda_0$  ab (siehe Abb. 58).

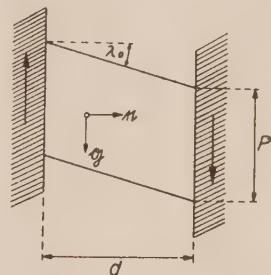


Abb. 58: Schubversuch (schematisch).

BAUSCH (32), KOCHENDÖRFER (33) sowie BURGERS und LEBBINK (34) verwendeten zunächst Kristalle mit  $d/p < 1$ , wobei letztere aber bei Al-Kristallen Störeffekte durch die Probeneinspannung beobachteten. RÖHM und KOCHENDÖRFER (35) verformten daraufhin lange Al-Kristalle ( $d/p \gg 1$  und vorzugsweise  $\lambda_0 \approx 90^\circ$ ) und fanden außerordentlich flache und bis zu 60% Abgleitung lineare Verfestigungskurven (s. Abb. 41). Ein weiterer Unterschied zu den im Zugversuch verformten Kristallen besteht darin, daß die Verfestigung des schubverformten (langen) Kristalls zu 90% erholt werden konnte. Daraus wurde geschlossen, daß die Abweichung der im Zugversuch gemessenen Verfestigungskurve von der Geraden des Schubversuchs durch die Inhomogenität der Zugverformung bei starrer Einspannung des Kristalls („Biegegleitung“) bedingt, der lange Schubversuch also homogener sei. Entgegen dieser Ansicht ergab sich aber bei der Zugverformung von Al-Kristallen mit frei drehbaren Fassungen praktisch dieselbe Verfestigungskurve wie bei starrer Einspannung (36). Ferner wurde von W. T. READ auf die starke Inhomogenität des anfänglich elastischen Spannungszustandes beim Schubversuch von langen Kristallen (insbesondere mit  $\lambda_0 \approx 90^\circ$ ) hingewiesen (37). Eine erneute Untersuchung des „langen Schubs“ von SCHOLL (38) zeigte in der Tat, daß eine reine Schubverformung bis zu großen Abgleitungen nur bei solchen Kristallen erfolgt, bei denen das Hauptgleitsystem des entsprechenden Zugversuchs eingespannt wurde ( $30^\circ < \lambda_0 < 50^\circ$ ). Der elastische Spannungszustand eines solchen Schubversuchs ist dann praktisch der des Zugversuchs. Bei Einspannung eines anderen Gleitsystems führt der lange Schub zur völligen Verbiegung des Kristalls. SCHOLL bestätigte erstaunlicherweise die KOCHENDÖRFERSche lineare Verfestigungskurve für die erstgenannten Kristalle, ebenso die völlige Erholbarkeit der Verfestigung. Eine genauere elastizitätstheoretische Berechnung des Spannungszustandes beim Schubversuch ergibt (für  $30^\circ < \lambda_0 < 50^\circ$ ) eine höchstens 10%ige Schubspannungserhöhung an den Stirnseiten des Kristalls gegenüber der beim Zugversuch wirkenden, über die Gleitebene konstanten Schub-

<sup>1)</sup> Elektrolytisch polierte Zn-Kristalle scheinen dank einer Schutzschicht für die oberflächenaktiven Moleküle nicht angreifbar zu sein, wie sie sich ja auch nur schwer oxydieren lassen.

spannung. Diese Erhöhung macht sich in einer gegenüber dem Zugversuch vergrößerten Gleitliniendichte auf den Stirnseiten bemerkbar. Es erscheint aber fraglich, ob sie auch den großen Unterschied der Verfestigungskurven in Zug und Schub erklären kann.

Im ganzen gesehen erscheint somit die Schubverformung für  $d \gg p$  wesentlich komplizierter als der normale Zugversuch und die Verformung dabei keinesfalls homogener. Der Schubversuch an kurzen Kristallen ( $d < p$ ) bietet hingegen — bei entsprechend vorsichtiger Einspannung — zur Untersuchung der Verfestigung latenter Gleitsysteme und der Wechselverfestigung große Vorteile.

RÖHM und KOCHENDÖRFER (39) untersuchten die Verfestigung der elf bei einem vorausgehenden Zugversuch latent gebliebenen, d. h. nicht als Haupt-

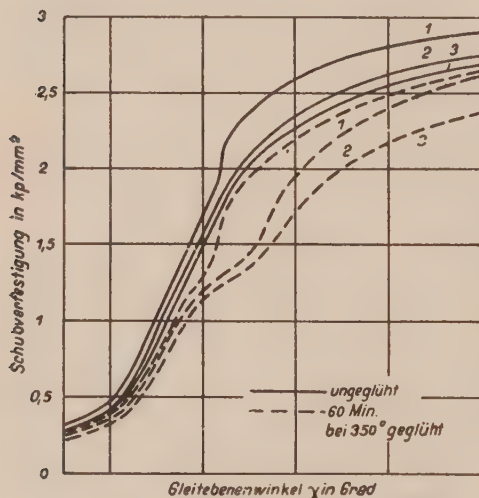


Abb. 59: Latente Verfestigung, gemessen im Schub, in Abhängigkeit vom Winkel zwischen Gleitebene und Achse des vorausgegangenen Zugversuchs (bezogen auf die Abgleitung 1), nach (40).

gleitsystem betätigten Gleitsysteme von Al-Kristallen mittels kurzen Schubs. Sie fanden, daß die latente Verfestigung, wie in Abb. 59 gezeigt, vom Winkel  $\chi$  zwischen Gleitebene und Zugachse abhängt. Sie ist insbesondere bei einigen Gleitsystemen (mit großem  $\chi$ ) größer als die Verfestigung des Hauptgleitsystems. RÖHM und SAUTTER (40) stellten bei den latenten Gleitsystemen zugverformter Al-Kristalle eine noch geringere Erholungsfähigkeit der Verfestigung als beim Hauptgleitsystem fest. Die latente Verfestigung schubverformter Al-Kristalle ergibt sich nach RÖHM und KOCHENDÖRFER (35) dagegen, wie nach der bekannten Transformation der Tensorkomponente  $\tau_{eg}$  (verfestigende Schub-

spannung in dem beim Schubversuch eingespannten Gleitsystem) auf die latenten Gleitsysteme berechnet, also immer kleiner als die Verfestigung des Hauptgleitsystems. Auch die Erholbarkeit der latenten Verfestigung ist hier stärker als bei zugverformten Kristallen.

PARKER und Mitarbeiter (23) haben die Verfestigung der latenten Gleitsysteme von Zn-Kristallen im kurzen Schub bei  $-196^\circ\text{C}$  untersucht, d. h. die Verfestigung einer anderen Gleitrichtung der Basisebene. Einspanneffekte vermieden sie weitgehend dadurch, daß sie die Gleitschicht in einer Einkristallkugel freilätzten. Nach einer Abgleitung von 4,4% im Hauptgleitsystem beobachteten sie in der zweiten Gleitrichtung eine um etwa 50% höhere Verfestigung.

In derselben Weise untersuchten sie auch die Verfestigung bei Rückverformung des Kristalls um den Betrag der vorausgehenden Abgleitung (etwa 8%). Abb. 60 zeigt die gesamte Wechselverfestigungskurve für Zn

bei  $-196^{\circ}\text{C}$ . Der Kristall beginnt danach bereits bei sehr kleinen Spannungen in der Gegenrichtung zu fließen. Die Verfestigungskurve der Rückverformung verläuft schließlich parallel der extrapolierten Verfestigungskurve der Vorverformung, bei jeweils um  $10 \frac{p}{\text{mm}^2}$  niedrigeren Spannungen. Diese Richtungsabhängigkeit der Verfestigung bei der Weiterverformung ist seit langem als BAUSCHINGER-Effekt bekannt (1) und insbesondere an vielkristallinem Material untersucht worden. Wegen der schwierigen Realisierbarkeit eines homogenen Druckversuchs erscheint hier der Schubversuch besonders aussichtsreich. Solche Untersuchungen sind außer von PARKER schon früher von HELD (41) an Sn-Einkristallen und neuerdings von SCHOLL (42) an Al-Kristallen ausgeführt worden. Sehr aufschlußreich sind Gleitlinienbeobachtungen bei einer solchen Wechselverformung: PARKER und WASHBURN (43) beobachteten bei den oben angeführten Versuchen an Zn-Kristallen, daß ein großer Teil der während der Vorverformung entstandenen Gleitlinien bei der Rückverformung wieder verschwand. [Vgl. dazu auch BROWN (44), WILSDORF (45) und LOUAT und HATHERLEY (87)].

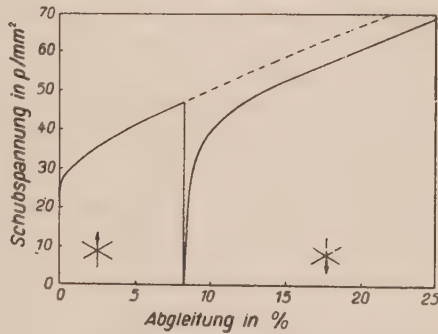


Abb. 60: Wirkung der Umkehr der Schubrichtung auf die Verfestigung eines Zn-Kristalls bei  $-196^{\circ}\text{C}$  nach (23).

### 3. Gleitlinien und Deformationsbänder

Die beobachteten Gleitlinien können als Schnitte der betätigten Gleitebenen mit der Kristalloberfläche gedeutet werden. Schon die Tatsache, daß man auf verformten Kristallen Gleitlinien mit dem bloßen Auge erkennen kann, weist darauf hin, daß die Gleitung sehr inhomogen, d. h. auf relativ wenigen der möglichen Gleitebenen konzentriert ist. Dieser Tatsache trägt das einfachste (das Scheiben-) Modell der Kristallplastizität Rechnung. Neuere Untersuchungen der Kristalloberfläche unter immer höherer Vergrößerung, insbesondere mit dem Elektronenmikroskop, haben indessen gezeigt, daß die Oberflächenerscheinungen in ihren Einzelheiten wesentlich komplizierter sind. Ihre Analyse vermittelt einen wertvollen Einblick in den Mechanismus der plastischen Verformung.

Um für das Folgende eine Einteilung des Beobachtungsmaterials zu gewinnen, sei eine Übersicht über das Gleitlinienbild von Al bei Raumtemperatur vorausgeschickt, das bei weitem am intensivsten untersucht worden ist. Die Untersuchung der Oberfläche eines gedehnten Al-Kristalls mit dem Elektronenmikroskop zeigt, daß die lichtoptisch sichtbaren Gleitlinien eine Feinstruktur haben, d. h. aus einer Anzahl von einfachen Gleitstufen bestehen, die durch „Gleitlamellen“ von einigen 100 AE Dicke voneinander getrennt sind. Deshalb nennt man die lichtmikroskopisch auflösbaren Gleit-

linien hier zweckmäßig „Gleitbänder“. Nur die Tatsache, daß bei nicht zu starker Verformung zwischen den Gleitbändern auch gemäß der elektronenmikroskopischen Beobachtung noch Streifen von einigen  $\mu$  Breite ohne grobe Gleitstufen liegen, verleiht den lichtmikroskopischen Untersuchungen bei Al auch heute noch ihren Wert. In diesen Streifen zwischen den Gleitbändern ist allerdings kürzlich eine dichte Anordnung von sehr feinen, nur im Elektronenmikroskop sichtbaren Gleitstufen entdeckt worden („Elementarstruktur“). Den Gesamteindruck der Oberfläche eines 15% gedehnten Al-Kristalls zeigt Abb. 61.

Es seien noch einige Bemerkungen zur elektronenmikroskopischen Beobachtungsmethode eingefügt. Bekanntlich bildet man hier die Oberfläche der gedehnten Metallprobe im allgemeinen nicht direkt ab, sondern durchstrahlt einen von dieser Probe abgezogenen und beschatteten Abdruck. Diese indirekte Beobachtung bringt natürlich eine Reihe von Unsicherheiten und Ungenauigkeiten mit sich. [Vgl. dazu BROWN (44) und H. WILSDORF (46).] Insbesondere besteht die Gefahr der Verzerrung der dünnen, von dem dreidimensionalen Objekt (Stufenstruktur) abgelösten Haut. Eigene Versuche, die Gleitstufen im elektronenmikroskopischen Schattenriß abzubilden, gelangen bisher nur bei kleiner Auflösung (siehe Abb. 4). Auch die Reflexions-Elektronenmikroskopie verspricht hier Erfolg (47).

Die *Elementarstruktur* besteht nach WILSDORF (45) bei Al (Raumtemperatur) in Oberflächenstufen parallel zu den später erscheinenden Gleitbändern des Hauptgleitsystems<sup>1)</sup>. Sie haben eine Länge von 2 bis  $20\mu$ , eine Höhe von 10 bis 50 AE und einen mittleren Abstand von 140 bis 740 AE. Stufenhöhe und -dichte nehmen proportional der Spannung  $\tau$  zu (bei kleinen  $\tau$ ) — erstere genau wie die Zahl der Versetzungen, die von einer unabhängigen Quelle im Bereich der Lineardimensionen der Stufenlänge erzeugt werden (vgl. S. 104). Nach WILSDORF enthält die Elementarstruktur von Al (Raumtemperatur) etwa die ersten 4% der Abgleitung. Bei Cu und Ag (polykristallines Material bei Raumtemperatur) werden von WILSDORF (48) dichtere und tiefere Elementarstrukturlinien gefunden. Dementsprechend soll hier die Elementarstruktur für einen größeren Teil der ersten Abgleitung ( $\sim 15\%$  bei Cu) verantwortlich sein, was mit dem späten Erscheinen der ersten Gleitbänder übereinstimmt.

Dieser Unterschied im prozentualen Anteil der Elementarstruktur an der Gleitung bei Al einerseits und Cu und Ag andererseits kann z. T. von der verschiedenen relativen Versuchstemperatur (bezogen auf die Schmelztemperatur) herrühren: So fanden KURNOSOW, TRONINA und YAKUTOVITCH (49) sowie MCLEAN (50), daß der nicht in groben Gleitstufen sichtbare Beitrag der Abgleitung bei tieferer Temperatur größer ist als bei Raumtemperatur.

Aus der Elementarstruktur entwickeln sich bei Al mit zunehmender Verformung immer mehr *grobe Gleitstufen*, die sich — wie oben erwähnt — in Bändern anordnen. Die Entdecker der Feinstruktur der Gleitbänder, HEIDENREICH und SHOCKLEY (51) sowie BROWN (44), beobachteten nur Stufen einer einheitlichen Höhe, etwa 2000 AE für Al bei Raumtemperatur<sup>2)</sup>. Daraus wird geschlossen, daß die ganze Stufe in einem einmaligen Prozeß

<sup>1)</sup> Es werden auch Elementarstrukturen anderer Gleitsysteme beobachtet.

<sup>2)</sup> Bei der Temperatur der flüssigen Luft finden BROWN (44) und ebenso HOLDEN [siehe (44)] nur noch 1600 AE hohe Stufen.

entsteht. WILSDORF (45) findet dagegen eine mittlere Stufenhöhe von 300 AE unter Werten, die auf jedem Kristall durchweg kontinuierlich von etwa 100 AE bis zu 1200 AE variieren, „so daß es sicher keine ausgezeichnete Abgleitung längs einer Linie gibt“. Außerdem wird festgestellt, daß die Tiefe einzelner grober Gleitstufen mit zunehmender Dehnung wächst. Russischen [(52) nach (44)] und japanischen (53) elektronenmikroskopischen Untersuchungen entnimmt man ebenfalls Stufenhöhen in der Größenordnung der WILSDORFschen Mittelwerte<sup>1)</sup>. Diese schwerwiegende Diskrepanz ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt worden. Man kann Unterschiede im Präparationsverfahren der Abdrücke verantwortlich machen. Das illustriert wiederum die Unsicherheit der indirekten elektronenmikroskopischen Beobachtung.

Nach WILSDORF (45) geht die weitere Abgleitung bei Al (Raumtemperatur) dadurch vor sich, daß sich immer mehr grobe Gleitstufen in einem Gleithand den vorhandenen anlagern. Die dadurch entstehenden *Gleitlamellen* sind 100 bis 300 AE dick<sup>2)</sup>. Die mittlere Lamellenzahl bei fester Abgleitung nimmt nach BROWN (44) außerordentlich stark mit der Temperatur zu, so daß man bei den verschiedenen Temperaturen Gleitlinienbilder erhält, wie sie in Abb. 62 schematisch skizziert sind. Nach WILSDORF (45) wächst ferner die Lamellenzahl bei Raumtemperatur etwa proportional der Spannung  $\tau$  im Verhältnis 40 Lamellen pro cm Länge auf 1 kp/mm<sup>2</sup> (für  $\tau > 0,5$  kp/mm<sup>2</sup>). BROWN jedoch findet nach obigem nur etwa  $\frac{1}{6}$  soviel einfache Gleitstufen zu 2000 AE Höhe. Zur Messung der Länge der groben Gleitstufen ist das elektronenmikroskopische Bildfeld zu klein. Beobachtungen von NISHIMURA und TAKAMURA (53) deuten aber darauf hin, daß grobe Gleitstufen (Al, Raumtemperatur) über den ganzen Kristall laufen: Sie finden ein koordiniertes Auftreten von Gleitlinien auf der Ober- und Unterseite ihrer 1,5 mm dicken Probe bei 1% Abgleitung. Ferner stört ein Kratzer parallel den Gleitlinien auf der Oberseite die Gleitlinienentwicklung auf beiden Seiten des Kristalls.

Das elektronenmikroskopische Gleitlinienbild *hexagonaler* Metalle sieht ganz anders aus als das oben besprochene der kubisch-flächenzentrierten Kristalle. Nach BROWN (44) ist die ganze Oberfläche eines Kadmiumkristalls bei Raumtemperatur mit Gleitlinien in Abständen bis zu 600 AE hinunter bedeckt, die Stufenhöhen zwischen einigen 100 und einigen 1000 AE entsprechen. Abb. 63a und b zeigen die relativ gleichmäßige Gleitlinienbedeckung eines 23% gedehnten Zinkkristalls bei Raumtemperatur im Gegensatz zu der Bündelung der Gleitlinien zu Gleitbändern auf einem ebenso stark gedehnten Al-Kristall bei Raumtemperatur.

Unter den *Legierungen* ist neuerdings polykristallines  $\alpha$ -Messing mit dem Elektronenmikroskop untersucht worden (48). Es zeigt im Gegensatz zu

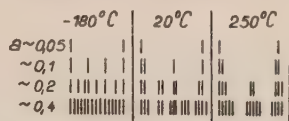


Abb. 62: Verteilung der einfachen groben Gleitstufen (Gleitlamellen) auf Al bei verschiedenen Dehnungen und Temperaturen nach (44), schematisch.

<sup>1)</sup> Zu den erstgenannten Messungen vgl. aber BROWN (44).

<sup>2)</sup> Bei höherer Temperatur sollen die Gleitlamellen etwas dicker sein.

reinen kubisch-flächenzentrierten Metallen keine Elementarstruktur. Die einfachen Gleitstufen sind (bis hinunter zu Abständen von 120 AE) eher statistisch als in Bändern angeordnet und entsprechen allen möglichen Stufenhöhen bis zu 6000 AE (Abb. 64). Die beträchtliche Zunahme der mittleren Stufenhöhe mit der Korngröße zeigt, daß die Ausbreitung der Gleitung über die Gleitebene selbst bei Korndurchmessern von 1 mm nur durch die Korngrenzen (oder Zwillingsgrenzen) beschränkt wird. Bei den beiden zuletzt beschriebenen Metallen kann bei lichtoptischer Betrachtung dennoch der Eindruck vorgetäuscht werden, daß getrennte Gleitbänder vorliegen; doch hängt dieser Eindruck von der optischen Vergrößerung ab.

Bei der Untersuchung des Gleitlinienbildes mit dem Lichtmikroskop bietet im allgemeinen die Dunkelfeldbeleuchtung große Vorteile. Aber auch kompliziertere Beobachtungsmethoden sind mit Erfolg benutzt worden<sup>1)</sup>. So hat HOLDEN (siehe (44)) die Entstehung der ersten groben Gleitstufen mit dem TOLANSKISCHEN Vielfachinterferenzverfahren verfolgt, das in der Tiefe einige 100 AE noch auflöst. Er hat damit Beobachtungen über das *Wachstum* der Gleitstufen gemacht und findet, daß die eine Hälfte einer 2000 AE-Stufe in der ersten Minute nach Aufbringen der Last (800 p/mm<sup>2</sup>) erscheint, der Rest im Laufe der folgenden Stunde. Bei noch schnellerer Belastung soll die ganze Stufe „momentan“ entstehen. Eine indirekte Messung des Tiefenwachstums wurde aus dem Helligkeit-Zeit-Verlauf der Gleitlinien (im Dunkelfeld) mit Hilfe der Zeitlupen-Kinematographie (50 Bilder pro sec) gewonnen (54). Sie ergab, daß die Gleitstufen bei Belastungen von jeweils 50 g/mm<sup>2</sup> mit kleineren Geschwindigkeiten als 10  $\mu$ /sec entstehen. Die Helligkeit-Zeit-Kurve einer Gleitlinie verläuft treppenförmig, was möglicherweise der sukzessiven Bildung der Gleitlamellen eines Gleitbandes entspricht. Bei sehr schneller Dehnung ( $\dot{\epsilon} \approx 500$ /sec), die unter höherer Spannung abläuft, findet MÜLLER (57) als entsprechende Tiefenwachstumsgeschwindigkeit 5 mm/sec. Ferner wurde ein Längenwachstum von Gleitlinien gemessen. Gleitlinien, die bei geringer Dehnung zunächst nur als kurze Stücke zu sehen sind, verlängern sich mit einer Geschwindigkeit von höchstens  $10^{-1}$  mm/sec (auf der Scheitelfläche des Kristalls). CHEN und POND (55) finden bei ähnlichen Filmaufnahmen als Höchstgeschwindigkeit des Längenwachstums auf der Scheitelfläche 7,6 mm/sec. Sie belasten dabei die Al-Kristalle bei Raumtemperatur kontinuierlich mit 20 p/mm<sup>2</sup> sec. Auf der Seitenfläche der Kristalle erschienen die Gleitlinien dagegen gleich über das ganze Bildfeld.

Die *Länge der Gleitstufen* ist für das Modell der plastischen Verformung eine sehr wichtige Größe. Bei Zn (Raumtemperatur) ist eine Gleitlinie praktisch um den ganzen Kristall herum sichtbar, wie es dem Scheibenmodell entspricht. Die kinematographische Beobachtung der Zn-Oberflächen zeigt, daß fast alle (im Lichtmikroskop sichtbaren) Gleitlinien schon bei kleiner Verformung sehr schwach, aber in ganzer Länge sichtbar werden und sich bei weiterer Belastung langsam verstärken. Die Gleitlinien des Al erscheinen dagegen relativ schnell, aber nur als kurze Stücke, die sich im Laufe der Ver-

<sup>1)</sup> Zur Technik der lichtmikroskopischen Gleitlinienbeobachtung sei auf die Berichte von TOLANSKY (24), McLEAN (50) u. KEHL (43) verwiesen.

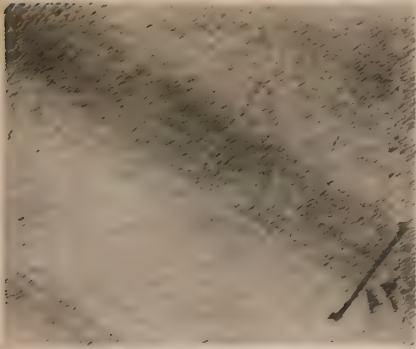


Abb. 58: Elektronenmikroskopische Aufzeichnung der Oberfläche eines um 15% gedehnten Al-Einkristalls nach (45).



Abb. 59: Elektronenmikroskopische Aufzeichnung von um 5% gedehnten  $\alpha$ -Messing nach (48).



a



b

Abb. 60: Elektronenmikroskopische Aufzeichnung der Gitterlinienverteilung auf den 23% gedehnten Zn- (Abb. 60a) und Al-Kristallen (Abb. 60b) bei Raumtemperatur (elektronenmikroskopisch).

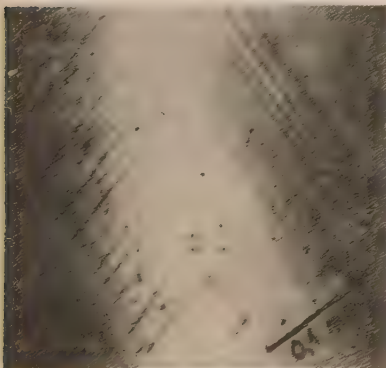


Abb. 61: Band zweiter Ordnung auf einem um 4% gedehnten Al-Kristall, nach (76).

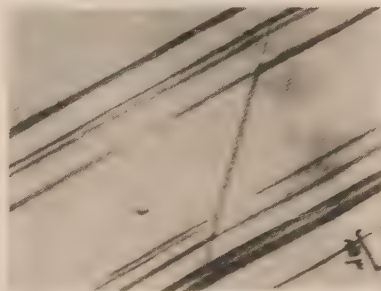


Abb. 62: Quergleitung auf  $\alpha$ -Messing (nach 69).



Abb. 72: Wellung der Gleitlinien in einem Knickband auf Al nach (70),



Abb. 74: Die Laue-Aufnahme (70) eines um 7% gedehnten Al-Kristalls zeigt verzerrte Reflexe (Asterismus).



Abb. 75: Die Laue-Reflexe des um 7% verformten Al-Kristalls der Abb. 74 (70) sind nach 36stündiger Temperung bei 590° C zerfallen (Polygonisation).



Abb. 79: Polygonisiertes Knickband in einem um 31% gedehnten und anschließend 1 Stunde bei 450° C gegliederten Al-Kristalls nach (70).

formung u. U. verlängern. Die interferenzmikroskopische Untersuchung zeigt (56), daß bei Al die Stufenhöhe entlang einer Gleitlinie starken Schwankungen unterworfen ist und insbesondere lokal kleiner als die Auflösungs-grenze des Lichtmikroskops werden kann. Daher sind die lichtmikroskopisch gemessenen Linienlängen nur als untere Grenzwerte anzusehen. MÜLLER (57) hat in diesem Sinne bei Al-Einkristallen von 1 mm Durchmesser festgestellt, daß 20% der Gleitlinien bei normaler Verformungsgeschwindigkeit und Raumtemperatur länger als  $\frac{1}{2}$  mm sind. Bei sehr schneller Verformung ( $\dot{\epsilon} \approx 500/\text{sec}$ ) sind 20% noch länger als  $100\mu$ . Bei normaler Dehngeschwindigkeit und  $90^\circ \text{ K}$  ist die entsprechende Länge 80 bis  $100\mu$ . Außerdem sind die Gleitlinien auf der Seitenfläche des Kristalls (die die Gleitrichtung enthält) etwa doppelt so lang wie auf der (dazu senkrechten) Stirnfläche. Es scheint ferner eine statistische Proportionalität der Linienlänge zur Linienhelligkeit (bei Dunkelfeldbeobachtung), d. h. zur Bandbreite oder Lamellenzahl (bei elektronenmikroskopischer Betrachtung) vorhanden zu sein. In der Tat findet MÜLLER (57) bei der Untersuchung des Einflusses der *Dehngeschwindigkeit* auf das Gleitlinienbild, daß die Gleitbänder bei schneller Verformung ( $\dot{\epsilon} \approx 500/\text{sec}$ ) viel feiner sind, d. h. weniger Lamellen enthalten als bei langsamer Verformung [vgl. (53)]. Ferner steckt bei hoher Dehngeschwindigkeit ein größerer Prozentsatz der Abgleitung in der submikroskopischen Elementarstruktur. Der Einfluß der Dehngeschwindigkeit auf die Höhe der groben Gleitstufen ist nicht ganz klar: BROWN (44) findet eine starke Abnahme der Stufenhöhe, MÜLLER dagegen eher eine Zunahme bei schneller Verformung. Die Häufigkeitsverteilung der gegenseitigen Abstände benachbarter Gleitbänder (auf kub.-flz. Kristallen) weicht im allgemeinen stark von der regelmäßigen Verteilung, die man nach oberflächlicher Betrachtung vermutet, und auch von der statistischen Verteilung ab. Diese sieht folgendermaßen aus: Ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem Abstand  $x$  neben einem vorhandenen Gleitband ein weiteres Gleitband entsteht, unabhängig von  $x$ , so ergibt sich als statistische Verteilung für die Häufigkeit der Gleitbandabstände zwischen  $x$  und  $x + dx$

$$W(x) dx = \frac{dx}{l} e^{-x/l}.$$

$l$  ist dabei der mittlere Gleitbandabstand (d. h. die reziproke Gleitbanddichte). Der wahrscheinlichste Abstand ist danach  $x = 0$ . Messungen der Häufigkeitsverteilung liegen vor von BARRETT (44) an Cu (mit dem Elektronenmikroskop) und an Al-Einkristallen von BROWN (44), SCHOLL (38) (mit dem Lichtmikroskop) sowie MÜLLER (57) (licht- u. elektronenmikroskopisch). Abb. 65 zeigt typische Beispiele. Die Abweichung von der statistischen Verteilung geht besonders deutlich aus der logarithmischen Darstellung hervor, die schematisch in Abb. 66 gezeichnet ist. Man findet danach drei verschiedene Bereiche des Abstandes von einem ins Auge gefaßten Gleitband: In der nächsten Nachbarschaft des Gleitbandes ( $x < 1\mu$ ) entstehen keine weiteren Gleitbänder; in größerer Entfernung ( $x > 6\mu$ ) ist die Verteilung statistisch, d. h. hier gibt es praktisch keine Wechselwirkung der Gleitbänder mehr. Im Zwischengebiet, d. h. in einem Abstand von etwa 2 bis  $4\mu$  von dem herausgegriffenen Gleitband bildet sich dagegen bevorzugt

ein anderes Gleitband. Eine solche Häufigkeitsverteilung läßt sich verstehen (58) aus dem Schubspannungsfeld einer Stufenversetzungsanordnung, die einer verfestigten Gleitebene des flächenzentrierten Kristalls entspricht: In einem Abstand von dieser Gleitebene, der etwa gleich der Intervalllänge in der Gleitebene ist (einige  $\mu$ , siehe Abschn. IV), verstärkt nämlich die Schubspannung der Versetzungsanordnung die äußere Spannung in einem relativ großen Bereich. Dort liegende Quellen beginnen daher schon Versetzungen zu erzeugen, bevor die äußere Schubspannung ihre kritische Spannung erreicht. Für kleinere Abstände wird die äußere Spannung durch eine starke Gegenspannung der Versetzungen erniedrigt, die Gleitung erschwert (58).

Auf das Vorhandensein einer solchen „verbotenen Zone“ um ein Gleitband kann man auch aus anderen Beobachtungen eines „Grenzabstandes“ der Gleitebenen schließen, der bei hohen Deformationen nicht unterschritten wird: CRUSSARD (59) findet an 99,995% Al bei Raumtemperatur einen solchen

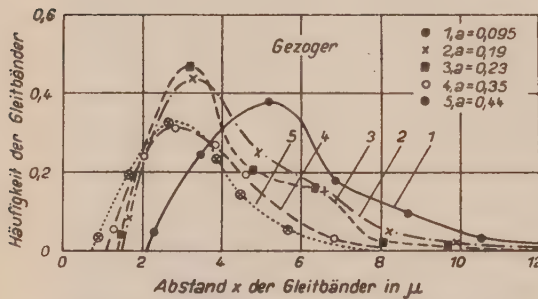


Abb. 65: Abstandsverteilung der Gleitbänder auf Al für verschiedene Abgleitungen nach (38).

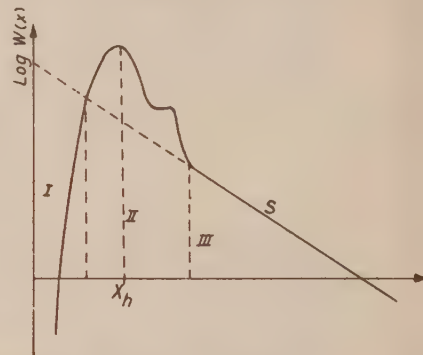


Abb. 66: Logarithmische Darstellung der Abstandsverteilung der Gleitbänder (schematisch) nach (57). Die Gerade S entspricht der statistischen Verteilung.

Sättigungsabstand von  $0,7 \mu$ , ANDRADE und HENDERSON (15) bei Au  $1 \mu$ , bei Ag  $0,7 \mu$ , bei Ni  $2 \mu$ . BROWN (44) beobachtet als kleinsten Gleitbandabstand auf Al bei 0,7% Dehnung  $10 \mu$ , bei 2,5%  $4,2 \mu$ , bei 6,3%  $2,2 \mu$  und bei 13,3%  $2,2 \mu$ . JAOL und CRUSSARD (60) stellen fest, daß der Grenzabstand der Gleitbänder mit wachsender Reinheit des Metalls größer wird. Das ist nach obiger Theorie (58) verständlich, da mit abnehmender Hindernisdichte auch die Intervalllänge in der Gleitebene und damit die Gleitbandabstände größer werden sollten.

Die Bevorzugung eines bestimmten Abstandes (1 bis  $10 \mu$ ) eines neu entstehenden Gleitbandes von einem vorhandenen (auf flächenzentrierten Kristallen) macht sich schon bei kleinen Dehnungen in einer Bündelung der Gleitbänder bemerkbar: Die kinematographische Verfolgung der Gleitlinienentstehung auf Al zeigt (54), daß auf einen Kristallteil mit nur wenigen sichtbaren Gleitlinien eine neue und besonders starke Gleitlinie oft unmittelbar neben einer bereits vorhandenen entsteht und nicht etwa mitten im gleitlinienfreien Teil des Kristalls („Doppellinien“). Auch JAOL und CRUS-

SARD (60) beobachten bei Al, daß sich die Gleitbänder bei Beginn der Verformung in solchen Bündeln anordnen, die ihrerseits einige 100  $\mu$  voneinander entfernt sind [vgl. auch russ. Arbeiten nach (44)].

Wir erwarten bei Kristallen, bei denen die Ausbreitung des Gleitvorganges über die Gleitebene durch Verunreinigungen oder starke Einwirkung anderer Gleitsysteme wesentlich behindert wird, eine besonders deutliche Bevorzugung desjenigen Abstandes der Gleitbänder, in dem durch den ganzen Kristall die äußere Spannung verstärkt wird. Demensprechend wird bei Kristallen mit (111)- bzw. (100)-Orientierung und infolgedessen starker Störung beobachtet (7b, 61, 62), daß sich die Gleitbänder in deutlichen Bündeln anordnen. Ferner ist eine extreme Gleitlinienbündelung bei C-enthaltenden Fe-Kristallen („LÜDERS-Bänder“), Zn mit N (63) und bei  $\alpha$ -Messing (64) bekannt.

Die Änderung der Abstandsverteilung der Gleitbänder auf Al bei Raumtemperatur mit zunehmender Verformung ist Abb. 65 zu entnehmen. Abgesehen von der Kurve 1 (bei kleiner Abgleitung) ändern sich der häufigste und der minimale Abstand der Gleitbänder nur wenig mit der Abgleitung. MÜLLER (57) zeigte, daß diese Größen auch unabhängig von der Verformungsgeschwindigkeit sind. Wohl aber nimmt der mittlere Abstand der Gleitbänder mit wachsender Verformung (und Verformungsgeschwindigkeit) ab. Hier besteht eine beunruhigende Übereinstimmung licht- (65, 26 7b) und elektronenmikroskopischer (45) Untersuchungen: Die Gleitbanddichte nimmt nach beiden Methoden proportional ( $\tau - \tau_{el}$ ) zu<sup>1</sup>).

Mit dem Lichtmikroskop sollte man aber nur Gleitbänder mit verhältnismäßig vielen Lamellen zählen können, so daß eine elektronenmikroskopische Zählung auf demselben Kristall einen Verlauf der in Abb. 67 gezeigten Art ergeben sollte. Zur Temperaturabhängigkeit der Gleitbanddichte von Al bei konstanter Abgleitung war bereits oben gesagt worden, daß die Gleitung bei hoher Temperatur in wenigen Bändern (mit vielen Lamellen) konzentriert ist (44). Bei gleicher Spannung erwarten wir in erster Näherung dieselbe Gleitbanddichte bei allen Temperaturen.

Das Gleitlinienbild von Al weist gegenüber dem von Zn eine Reihe von Unregelmäßigkeiten auf, die vom Vorhandensein mehrerer Gleitsysteme bei Al herrühren. Wir hatten oben schon die Störung des Hauptgleitsystems durch die anderen Gleitsysteme für die Orientierungsabhängigkeit der Verfestigung flächenzentrierter Metalle verantwortlich gemacht. Dementsprechend hängt auch der Einfluß der anderen Gleitsysteme auf das Gleitlinienbild stark von der Orientierung ab<sup>2</sup>).

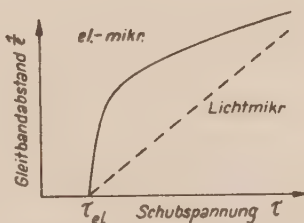


Abb. 67: Erwarteter Verlauf der Gleitbanddichte mit der Spannung bei elektronenmikroskopischer Zählung auf einem Kristall, bei dem die lichtmikroskopische Zählung die gestrichelte Gerade ergibt.

<sup>1</sup>) Anders: CRUSSARD (59), SCHOLL (38).

<sup>2</sup>) Dieser Einfluß ist ferner bei schneller Verformung größer als bei langsamer (53).

Gleitlinien verschiedener Systeme treten bei nicht zu großer Abgleitung meist räumlich getrennt nebeneinander auf (bei großer Abgleitung auch an der gleichen Stelle zeitlich nacheinander). Ganz kraß wird das bei einem hinsichtlich zweier Gleitebenen und Gleitrichtungen symmetrisch orientierten Al-Kristall deutlich, der millimeterweise abwechselnd nach dem Haupt- und Doppelgleitsystem gleitet (11). Eine innigere Vermischung der Gleitlinien zweier Systeme zeigen Kristalle — besonders wieder in der Nähe der Symmetralen (100) — (111) des Orientierungsdreiecks — in Form der „Bänder zweiter Gleitung“ (67, 68) (Striae, Striemen): Abb. 68. Die Richtung dieser Bänder ist im allgemeinen etwas verschieden von der der Hauptgleitlinien, welche zum Teil in den Striemen enden. Manchmal entsteht durch Aneinanderreihen kurzer Stücke von Gleitlinien verschiedener Systeme (66) oder durch gegenseitiges Durchschneiden von Gleitlinien der Eindruck „unkristallographisch“ (d. h. nicht auf (111)-Ebenen) verlaufender Gleitung (45).

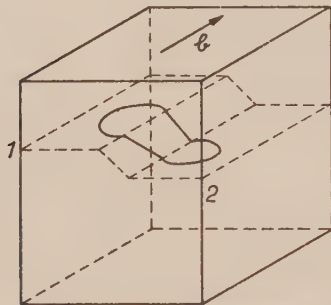


Abb. 70: Ausbreitung eines Versetzungsringes von einer Hauptgleitebene auf eine dazu parallele mit Hilfe der Quergleitebene (schematisch) nach E. OROWAN, *Dislocations in Metals*, New York, ASM 1954.

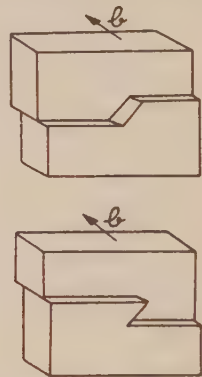


Abb. 71: Stumpfe und spitze Quergleitung.

Einen besonderen Fall der Verknüpfung von Gleitlinien verschiedener Systeme stellt die von MADDIN, MATHEWSON und HIBBARD (69) an  $\alpha$ -Messing und von CAHN (70) an Al-Einkristallen entdeckte Quergleitung („cross-slip“) dar: Abb. 69. Das Quergleitsystem hat mit dem Hauptgleitsystem die Hauptgleitrichtung ( $1\bar{1}0$ ) gemeinsam als Schnittgerade der Hauptgleitebene (111) mit der Quergleitebene ( $11\bar{1}$ ). Diese Tatsache hat zu der Vorstellung geführt (71), daß bei der Quergleitung Schraubenversetzungen der Hauptgleitebene, die ja parallel der Hauptgleitrichtung liegen, in die Quergleitebene übergehen und umgekehrt (siehe Abb. 70). Dementsprechend kann man die Quergleitung nur auf der Stirnfläche des Kristalls beobachten — meist als schräge Verbindung zweier paralleler Stücke der Hauptgleitlinien.

Für die Lage des Verbindungsstücks gibt es auch noch die in Abb. 71 gezeichnete Möglichkeit. Beide Möglichkeiten scheinen in je nach der Orientierung des Kristalls verschiedener Häufigkeit vorzukommen (stumpfe Quergleitung bevorzugt in der

(100)-Ecke, spitze in der (111-Ecke) des Orientierungsdreiecks (7b). Das könnte bedeuten, daß die Schraubenversetzungen von der äußeren Schubspannung im Quergleitsystem über die Quergleitebene getrieben werden. Eine Möglichkeit zur Erklärung des orientierungsunabhängigen Anteils der Quergleitung (11) liegt darin, daß sich Schraubenversetzungen, die sich an den Enden paralleler Gleitlinien des Hauptgleitsystems gegenüberliegen, über die Quergleitebene vereinigen.

Es ist nicht klar, warum auch bei der Quergleitung oft lichtmikroskopisch beobachtbare grobe Gleitstufen auftreten, d. h. warum die vielen Schraubenversetzungen am Ende einer dicken Hauptgleitlinie eine gemeinsame Quergleitebene benutzen (44). Andererseits besteht eine Unsicherheit in der Beurteilung der Häufigkeit der Quergleitung bei lichtmikroskopischer Beobachtung gerade darin, daß man bei sich gegenüberliegenden Enden paralleler Hauptgleitlinien nicht weiß, ob sie durch diffuse Quergleitlinien verbunden sind („Überlappung“) (55). Während CAHN (70) bei lichtmikroskopischer Untersuchung von Al bei Raumtemperatur sehr häufig Quergleitung findet, ist diese bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von WILSDORF (45) selten und noch seltener bei Cu und Ag bei Raumtemperatur (48)<sup>1</sup>). Der Unterschied zwischen Al einerseits und Cu und Ag andererseits bei derselben absoluten Temperatur (nicht reduziert auf die Schmelztemperatur) ist teilweise verständlich wegen der starken Zunahme der Quergleitung mit der Temperatur, die CAHN bei Al feststellte.

Übereinstimmung zwischen licht- (69) und elektronenmikroskopischen (48) Untersuchungen besteht hinsichtlich der außerordentlichen Häufigkeit grober Quergleitung (über Strecken bis zu  $\frac{1}{10}$  mm) bei  $\alpha$ -Messing (Abb. 69). Vereinzelte Fälle von Quergleitung sind auch bei Cd bei Raumtemperatur gefunden worden (44), obwohl hier kein kristallographisch günstiges Quergleitsystem zur Verfügung steht.

Wir haben oben als speziellen Typ von „Deformationsbändern“ die Bänder zweiter Gleitung beschrieben. Ein anderer Typ von Deformationsbändern sind die „Knickbänder“ (70, 2, 62, 7b), die ebenfalls nur auf Kristallen mit mehreren wirksamen Gleitsystemen (auch im Schubversuch an Al (38)), unter normalen Umständen aber nicht auf hexagonalen Metallen beobachtet werden. Knickbänder sind Streifen auf der Seitenfläche des Kristalls senkrecht zur Richtung der Gleitlinien, in denen die Gleitlinien s-förmig gekrümmt verlaufen (Abb. 72). Auf der Scheitelfläche setzt sich ein solcher Streifen als diffuse Oberflächenrauigkeit fort. Auf der Kristalloberfläche markiert das Knickband demnach die Spur einer Ebene, die etwa die Gleitrichtung zur Normalen hat. [Starke Abweichungen von dieser Lage sowie Verzweigungen von Knickbändern kommen insbesondere bei größerer Dehnung vor (7b)]. Diese Beobachtungen legen das in Abb. 73 skizzierte Versetzungsmodell des Knickbandes nahe (71). Stufenversetzungen gleichen Vorzeichens haben die



Abb. 73: Versetzungsmodell eines Knickbandes im Schnitt senkrecht zu den gewellten Gleitebenen, aus (IV, 2).

<sup>1</sup>; Dagegen finden BECKER und HOBSTETTER (61) bei Kupfer mit 100-Orientierung lichtmikroskopisch viel cross-slip. Siehe auch F. D. ROSI (J. Metals 6 1009, 1954).

Tendenz, sich senkrecht übereinander aufzureihen, was der beobachteten Lage des Knickbandes zu den Gleitlinien entspricht. Diese Versetzungen ziehen die gegenüberliegenden Reihen von Versetzungen anderen Vorzeichens an. So stellt sich wirklich die beobachtete s-förmige Wellung der Gleitebenen ein. Röntgenuntersuchungen (folg. Abschnitt) bestätigen dieses Bild. Aus der Gleitlinienkrümmung kann man auf beiderseits 100 bis 1000 Versetzungen pro Ebene im Knickband schließen. Da sich die Versetzungen in dieser Anordnung gegenseitig zu vernichten streben, müssen allerdings starke Hindernisse diese Struktur stabilisieren, was wohl nur durch Versetzungsreaktionen mit anderen Gleitsystemen zu erreichen ist (also normalerweise nicht bei Zn). Auch Messing zeigt keine Knickbänder. Hier soll nach Punkt 2 ebenfalls die Störung durch andere Gleitsysteme gering sein und damit die Stabilisierungsmöglichkeit des Knickbandes fehlen<sup>1)</sup>.

Mit wachsender Verformung wird die Krümmung der Gleitlinien in den Knickbändern stärker (d. h. die Versetzungsdichte größer), es entstehen neue Knickbänder zwischen den vorhandenen, und es enden immer mehr Gleitlinien im Knickband. Die zwischen den Knickbändern liegenden Kristallstücke verformen sich nunmehr ziemlich unabhängig voneinander. Schließlich werden im Inneren des Knickbandes Gleitlinien anderer Systeme sichtbar.

Der Abstand der Knickbänder auf Al bei Raumtemperatur ist bei mittlerer Abgleitung etwa  $\frac{1}{10}$  mm. Er hängt von der Orientierung des Kristalls ab. Bei Annäherung an die Symmetrale (100) — (111) des Orientierungsdreiecks und infolgedessen starker Störung des Hauptgleitsystems werden die Knickbänder immer dichter und immer schwächer ausgeprägt. Die zunehmende Zahl der von den anderen Gleitsystemen in den Hauptgleitebenen gebildeten Hindernisse liefert also mehr Keime für Knickbänder und vermindert dabei die Zahl der in jedem einzelnen Knickband aufgestauten Versetzungen. Ebenso verfeinert zunehmende Verunreinigung (67), tiefere Temperatur und schnellere Verformung (57) die Knickbandstruktur.

Schließlich sei noch auf die oft diskutierte Frage hingewiesen, ob die bei der Gleitung auftretenden Oberflächenerscheinungen wirklich den Zustand des Kristallinneren wiedergeben [siehe BROWN (44)]. Diese Frage ergibt sich insbesondere im Anschluß an Feststellungen, daß das Gleitlinienbild von der Vorbehandlung und Beschaffenheit der Oberfläche abhängt: Es ist bekannt, das starke Oxydhäute (45) oder Polierhäute (72) ein vollkommen verändertes Bild der verformten Oberfläche geben. Ferner bewirkt die noch oft angewandte mechanische Politur der Kristalloberfläche (Anschliffe), daß die Gleitung anfangs in wenigen groben Gleitlinien konzentriert sichtbar wird — verglichen mit den Gleitlinien auf einer elektrolytisch polierten Oberfläche (73). Demgegenüber scheint es so, als ob nur eine gute elektrolytische Politur definierte Verhältnisse zur Oberflächenbeobachtung schaffen kann (45). Von einer theoretisch zu erwartenden Erleichterung der Gleitung in einer Schicht unter einer reinen Oberfläche gegenüber der Gleitung im Inneren wird in Abschnitt IV noch die Rede sein.

#### 4. Veränderungen des Kristallinneren durch die Gleitung

Durch plastische Deformation wird ein Kristall in seiner Struktur und damit in seinen Eigenschaften verändert. Wir haben diese Veränderungen oben an

<sup>1)</sup> Knickbänder treten auch bei der Zugverformung von Al-Kristallen mit freien Enden auf, sind also kein Effekt der „Biegleitung“.

Hand von Verfestigungsmessungen und Oberflächenuntersuchungen beschrieben. Im folgenden werden einige Methoden zur Untersuchung des Kristallinneren besprochen, und zwar:

- a) Untersuchung der Röntgenstreuung, die Verzerrungen des Kristallgitters durch die Verformung zeigt („Asterismus“). Die Art des Abbaues dieser Verzerrungen unter dem Einfluß der Temperatur („Polygonisation“) gibt wichtige Aufschlüsse über den Erholungsvorgang.
- b) Messungen des elektrischen Widerstandes: Dieser nimmt während der Verformung zu. Interessanterweise kann ein Teil dieses zusätzlichen Widerstandes durch eine Wärmebehandlung beseitigt werden, die die Verfestigung noch nicht beeinflußt.
- c) Messungen der während der Deformation im Kristall aufgespeicherten Energie: Diese Energie macht nur einen kleinen Bruchteil der bei der Verformung geleisteten Arbeit aus. Daher läßt sie sich besser beim Aufheizen des Kristalls nach der Verformung messen. Diese Methode gestattet ferner eine Trennung der gespeicherten Energie in die Energie von bei tiefer Temperatur und die von bei hoher Temperatur beweglichen Gitterfehlstellen.

Zu a): Röntgenuntersuchungen.

Abb. 74 zeigt eine LAUE-Aufnahme eines um 7% gedehnten Al-Kristalls. Die deutlich sichtbare Verzerrung der LAUE-Punkte nennt man Asterismus und führt sie auf eine Biegung der entsprechenden Netzebenen zurück. Diese reflektieren wie gebogene Spiegel: es tritt ein ganzer Bereich BRAGGScher Winkel (mit einem entsprechenden Bereich von Wellenlängen) auf. Viel genauer kann man Gitterverbiegungen an den nach GUINIER fokussierten LAUE-Reflexen erkennen. Die BERG-BARRETT-Methode gestattet ferner die Lokalisierung verbogener Gitterteile, indem eine Oberflächenschicht des Kristalls röntgenographisch abgebildet wird. (Vgl. hierzu (74) hinsichtlich neuerer Röntgenmethoden).

Derartige Untersuchungen gedehnter Al-Kristalle haben ergeben,

1. daß der Asterismus zum großen Teil in Knickbändern lokalisiert ist, und
2. daß der in den Knickbändern gefundene Asterismus einer Drehung des

Kristallgitters um eine (112)-Achse senkrecht zur Gleitrichtung in der Gleitebene entspricht. Genau eine solche Gitterdrehung ruft das in Abb. 73 skizzierte Modell eines Knickbandes hervor. Der röntgenographisch (als halbe Winkelausdehnung der verschmierten LAUE-Reflexe) gemessene Drehwinkel  $\alpha = 10^\circ$  im Knickband findet sich als Richtungsänderung der Gleitlinien auf der Seitenfläche wieder und entspricht einer Versetzungszahl

gleichen Vorzeichens pro Ebene im Knickband von  $n \approx \alpha \frac{d}{b} \approx 500$ , wobei  $d$ , der mittlere Abstand der Gleitbänder, etwa  $1 \mu$  ist.

Für die Behauptung, daß der Asterismus im wesentlichen den gebildeten Knickbändern zuzuschreiben ist<sup>1)</sup>, spricht ferner das Fehlen von beiden

<sup>1)</sup> Schubverformte Al-Kristalle haben nach SCHOLL (38) sowohl Knickbänder als auch Asterismus.

Erscheinungen bei hexagonalen Kristallen und  $\alpha$ -Messing [siehe (67, 69); dagegen findet SCHRÖDER (10) Asterismus an Zn bei Raumtemperatur oberhalb von 200% Abgleitung].

Eine genauere Analyse des Asterismus von Al durch HONEYCOMBE (67) und CALNAN (68) zeigt allerdings, daß auch die Bänder zweiter Gleitung einen Asterismus von einigen Grad liefern können, der einer ziemlich komplexen Gitterdrehung entspricht.

Der oben beschriebene Zusammenhang des Auftretens von Knickbändern und Asterismus macht folgende weitere Beobachtungen verständlich:

1. Die Orientierungsabhängigkeit des Asterismus von Al (7a, 11, 62, 75): Abb. 76. Der Asterismus ist stark bei relativ störungsfreier Gleitung. Dann können sich ausgeprägte Knickbänder entwickeln (die allerdings Versetzungen anderer Gleitsysteme zur Stabilisierung brauchen, wie das Fehlen von Knickbändern bei Zn und  $\alpha$ -Messing zeigt). Der Asterismus ist also nicht proportional der Verfestigung des Kristalls, wie man dem Vergleich der Abb. 41 und 76 entnimmt. Daß die Knickbänder nicht wesentlich zur Verfestigung beitragen, liegt nach MOTT (71) daran, daß sich die Spannungen der in den Knickbändern aufgestauten Versetzungen beiderlei Vorzeichens außerhalb der Knickbänder gegenseitig zum größten Teil ausgleichen.

2. Die Zunahme des Asterismus bei Temperatursteigerung (11) und langsamerer Verformung (53) als Folge der Entwicklung ausgeprägter Knickbänder.

Untersuchungen des Asterismus an einer und derselben Stelle des Kristalls in Abhängigkeit von der Dehnung geben somit wertvolle Einblicke in den Mechanismus der Bildung eines Knickbandes (62, 7a, 76): So findet STAUBWASSER (11) bei Al-Kristallen mittlerer Orientierung, daß ein zu Beginn der Gleitung strichförmiger Laue-Reflex in eine mit der Dehnung wachsende Anzahl scharfer Striche aufspaltet. Durch aneinanderschließende Aufnahmen längs des Kristalls konnte er diese Aufspaltung auf die in Abb. 77 skizzierte Unterteilung des Kristalls — senkrecht zu den Gleitlinien in gegeneinander um  $0,2^\circ$  bis  $0,4^\circ$  um die (112)-Achse gedrehte Gittergebiete — zurückführen. Nach etwa 7% Abgleitung bemerkt STAUBWASSER eine zunehmende Verschmierung der Reflexe über einen mit der Verformung wachsenden Winkelbereich, wie man sie von sichtbaren Knickbändern her kennt. Diese Beobachtungen legen folgende Vorstellung von der Entstehung der Knickbänder nahe:

Bei kleiner Verformung ordnen sich an verschiedenen Stellen im Kristall Stufenversetzungen senkrecht übereinander an zu Kleinwinkel-Korngrenzen [„bend plane“ (62)]. Aus den gemessenen Grenzwinkeln von  $0,3^\circ$  ergibt sich dabei (unter der durch die Schärfe der aufgespaltenen Reflexe nahegelegten Annahme, daß pro Ebene nur wenige Versetzungen in der Grenze liegen) ein Versetzungsabstand in der Grenze von einigen 100 bis 1000 AE. Bei genügender Dichte solcher Grenzen treten diese schließlich in Wechselwirkung und lagern sich zu Knickbändern zusammen, die als wirksame Hindernisse durch Einfangen weiterer Versetzungen mit zunehmender Dehnung immer ausgeprägter werden. Wahrscheinlich ist für die beschriebene Umlagerung der Kleinwinkelgrenzen in Knickbänder bei 7% Abgleitung eine entscheidende Voraussetzung, daß die Anordnung sich durch Ver-

setzungsreaktion mit anderen Gleitsystemen stabilisieren kann. Das würde das Auftreten von Knickbändern im Zusammenhang mit dem steileren Anstieg der Verfestigungskurve (am Ende des „easy glide“), der ja durch das Einsetzen stärkerer Störungen durch andere Gleitsysteme bedingt ist, verständlich machen. Im Verlauf der weiteren Dehnung bilden sich neue Knickbänder zwischen den vorhandenen, so daß sich bei 20% Abgleitung die Gitterverbiegung über den ganzen Kristall erstreckt.

Wenn man einen derartig verformten Kristall eine Zeitlang auf hohe Temperatur (450° C bei Al) bringt und anschließend wieder röntgenographisch untersucht, dann findet man, daß die kontinuierlich verschmierten

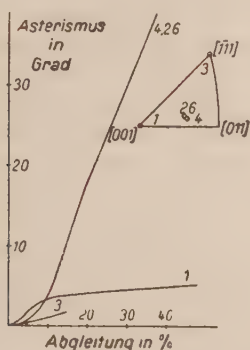


Abb. 76: Zunahme des Asterismus mit der Abgleitung für Kristalle verschiedener Orientierung bei Raumtemperatur, nach (11).



Abb. 77: Schematisches Bild der röntgenographisch beobachteten Unterteilung eines Al-Kristalls in gegeneinander desorientierte Bereiche nach 2% Abgleitung (11). Kristalldurchmesser 1 mm. Die ausgezogenen Striche stellen Spuren von Gleitebenen dar (parallel zur Gleitrichtung gesehen), die gestrichelten sind Kleinwinkelkorngrenzen.

LAUE Reflexe des verformten Kristalls in ein Feld von diskreten Punkten zerfallen sind: Abb. 75<sup>1)</sup>. Die Bedeutung dieses Phänomens ist von CAHN (77) an gebogenen Zn-Kristallen aufgeklärt worden, deren Asterismus nach Temperung bei 50° unter dem Schmelzpunkt in ähnlicher Weise aufspaltete, während die metallographische Untersuchung des Kristalls dann Reihen von Ätzgrubensenkrecht zu den Gleitlinien zeigte. CAHN schloß daraus, daß sich die Versetzungsverteilung in dem gebogenen Kristall bei der Temperung in der in Abb. 78 gezeigten Weise änderte, und nannte diesen Vorgang dementsprechend „Polygonisation“ des Kristalls. Die senkrechte Anordnung von Stufenversetzungen übereinander ist ja energetisch günstiger als die regellose. Für diese Umordnung muß ein Teil der Versetzungen allerdings aus ihrer Gleitebene klettern („climb“), was — wie in Abschn. II, 5 beschrieben —

<sup>1)</sup> Diese Erscheinung ist wiederum mit der Guinier-Methode wesentlich besser sichtbar zu machen [vgl. (74)].

durch Anlagerung oder Wegdiffusion von Löchern vorsich geht. Die Temperatur schafft die hinreichende Konzentration und Beweglichkeit der Löcher.

Wenn man den Asterismus gedehnter Al-Kristalle wesentlich in den Knickbändern lokalisiert, dann sollten auch die bei der Polygonisation entstehenden feinen Körner in den Knickbändern auftreten. Das wurde in der Tat von CAHN nachgewiesen. Abb. 79 zeigt ein polygonisiertes Knickband. Die Körner sind besser zu erkennen nach stärkerer Verformung (größere Winkeldifferenzen) und nachdem sie bei längerem Tempern gewachsen sind. Die Polygonisation stellt somit das Anfangsstadium einer Rekristallisation dar.

Gedehnte Zn-Kristalle zeigen erwartungsgemäß keine Polygonisation (67), da sie ja auch keine Knickbänder bilden. Die Verfestigung von Zinkkristallen erholt sich bei Temperung, indem sich die Versetzungen in der Basisebene



Abb. 78: Polygonisation eines plastisch gebogenen Kristalls (schematisch), aus (IV, 2).

gegenseitig vernichten. Bei flächenzentrierten Kristallen erschweren möglicherweise die in der verfestigten Gleitebene vorhandenen starken Hindernisse (unbewegliche Versetzungen, etwa nach Abschn. II, 9) die Versetzungsauflösung in dieser Gleitebene. Die Versetzungen klettern aber bei höherer Tempe-

ratur, bei der die Beweglichkeit oder die Bildungswahrscheinlichkeit von Löchern groß genug ist, aus ihrer Gleitebene und können sich dann auf einer Parallelebene vernichten oder sich in Gebieten hoher Versetzungsdichte (Knickbänder) in Kleinwinkelgrenzen einordnen [vgl. (78)]. Die Erholung der Verfestigung eines Al-Kristalls mit Knickbändern schließt also deren Polygonisation ein. Der so „erholte“ Kristall hat aber dann eine andere „Grundstruktur“, d. h. Ausgangsverteilung von Versetzungen als der gänzlich unverformte, was sich nach den oben besprochenen PARKERSchen Untersuchungen (23) durch eine höhere kritische Schubspannung bemerkbar macht, während der Verfestigungsanstieg nicht wesentlich geändert wird.

#### Zu b) Messungen des elektrischen Widerstandes.

Es ist lange bekannt, daß der elektrische Widerstand von Metallen bei der plastischen Verformung zunimmt. [Vgl. dazu den Bericht von BROOM (79).] Diese Zunahme des Widerstandes ist allerdings nur klein (in typischen Fällen etwa 1% nach 10% Dehnung); nach der MATTHIESSENSchen Regel ist sie bei tiefer Temperatur temperaturunabhängig (Anteil des „Restwiderstandes“). Ihre Untersuchung gibt wertvolle Auskunft über die von der plastischen Verformung hinterlassenen Gitterstörungen.

Leider liegen bisher noch kaum systematische Untersuchungen der Widerstandsänderung an Einkristallen vor. Abb. 80 zeigt den Verlauf des Zusatzwiderstandes zusammen mit der Belastung (als Verfestigungsmaß) über der Querschnittsabnahme (als Dehnungsmaß) für  $\alpha$ -Messingkristalle bei Raumtemperatur (80). Der stärkere Widerstandsanstieg (Pfeil) fällt mit dem Auf-

treten der Doppelgleitung zusammen, das ja bei  $\alpha$ -Messing besonders deutlich markiert ist. Interessanterweise nimmt die makroskopische Dichte des Materials — bei diesem Verformungsgrad beginnend — mit weiterer Dehnung deutlich ab (81). Die Widerstandsänderung bei der Verformung einer Legierung könnte nun allerdings auch durch die Änderung der Verteilung der Atomsorten bedingt sein. In neuester Zeit hat aber BLEWITT (14) an reinsten Cu-Kristallen ebenfalls festgestellt, daß der Widerstand bei 78° K erst oberhalb von 20% Abgleitung, also im Gebiet der durch andere Gleitsysteme gestörten Gleitung deutlich ansteigt. (Auf diese Untersuchung kommen wir unten noch bei der Erholung zurück.)

Die Zunahme des elektrischen Widerstandes bei Betätigung mehrerer Gleitsysteme ist qualitativ verständlich aus der Tatsache, daß beim Kreuzen von Schraubenversetzungen verschiedener Gleitsysteme Löcher gebildet werden. Löcher verursachen aber nach Berechnungen von DEXTER und JONGENBURGER einen Zusatzwiderstand von  $1,3 \mu \Omega \text{ cm}$  bei einer Lochkonzentration von 1 Atom% (79). Die Dichteänderung der  $\alpha$ -Messingkristalle gibt nun Lochkonzentrationen bis zu  $6 \cdot 10^{-4}$  Atom%, was also Widerstandsänderungen der gemessenen Größenordnung entspricht (siehe Abb. 80;

zur Parallelität von Widerstandsänderungen und Dichteänderungen siehe auch Fußnote auf S. 141). Diese Abschätzung ist allerdings sehr roh, da auch die im Kristall lieengebliebenen Versetzungen zum Widerstand beitragen sollen [zu den Berechnungen vgl. HUNTER und NABARRO (79)]. Ihr Anteil am Restwiderstand sollte bei den höchsten röntgenographisch bestimmten Versetzungsdichten nicht wesentlich kleiner sein als der der Löcher. Experimentell lassen sich die Widerstandsanteile dieser beiden Gitterstörungen im Prinzip durch Messung der Erholung des Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur trennen, wie unten beschrieben wird. Ferner sind dafür Untersuchungen der Widerstandsänderung infolge beim Abschrecken eingefrorener Löcher oder beim Bestrahlen mit Teilchen hoher Energie erzeugter Fehlstellen aufschlußreich.

Die Theorie erlaubt noch keine eindeutige Aufspaltung des Zusatzwiderstandes von Löchern und Versetzungen: VAN BUEREN (82) hat als speziellen Mechanismus angenommen, daß ein Versetzungsring sich inmitten einer Verteilung von die Gleitebene kreuzenden Versetzungen anderer Gleitsysteme ausbreitet. Die beim Schneiden dieser Versetzungen in den Schraubenteilen des Rings gebildeten Sprünge (jogs) ziehen Löcherreihen hinter sich her. Da die Zahl der überstrichenen Kreuzungspunkte wie die Dehnung

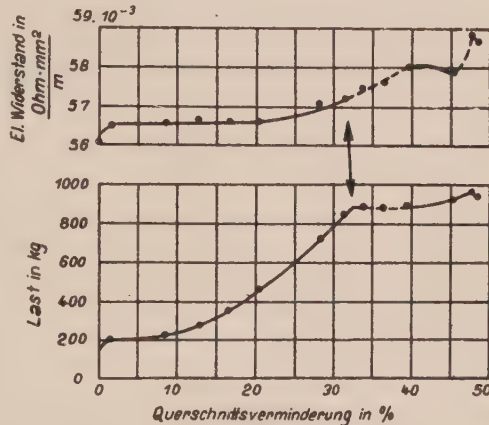


Abb. 80: Verlauf des elektrischen Widerstandes eines  $\alpha$ -Messingkristalls mit der Verformung nach (80) (Raumtemperatur). Der Pfeil zeigt das Einsetzen ausgiebiger Doppelgleitung (statt „kg“ muß es „kp“ heißen).

$\varepsilon$  proportional dem Quadrat des Ringradius ist, nehmen die Zahl der erzeugten Löcher und der von ihnen bewirkte Widerstand proportional der dritten Potenz des Radius, d. h. proportional  $\varepsilon^{3/2}$  zu. Die Länge des Versetzungsringes und damit der Versetzungsanteil des Widerstandes ist andererseits proportional dem Ringradius, d. h. der Wurzel aus der Dehnung. VAN BUEREN schließt aus Widerstandsmessungen von MANINTVELT (79) an bei 90° K verformten, polykristallinen Cu-, Ag- und Au-Drähten, die zwischen  $\varepsilon = 2\%$  und 11% eine relative Widerstandszunahme etwa gleich  $\varepsilon^{1/2}$  ergaben, daß der Versetzungsanteil des Zusatzwiderstandes bei kleinen Verformungen und tiefen Temperaturen vernachlässigbar klein ist.

MOLENAAR und AARTS (79) haben in ihrer bekannten, in der Abb. 81 zusammengefaßten Untersuchung gezeigt, daß ein Teil des bei einer 78° K-Dehnung erzeugten Zusatzwiderstandes von polykristallinem Al, Cu und Ag während einer länger als 10 Minuten dauernden Temperung bei 300° K wieder verschwindet. Dabei tritt noch keinerlei mechanische Erholung ein, d. h. die zu weiterer Verformung bei 78° K benötigte Spannung wird durch

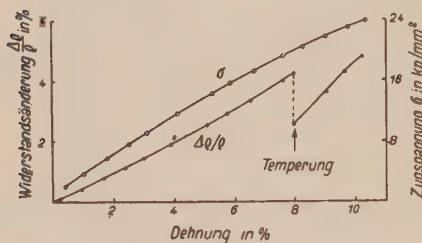


Abb. 81: Widerstandsänderung und Verfestigung von Cu während der Verformung bei  $-183^\circ\text{C}$  mit einer 3stündigen Zwischentemperung bei  $20^\circ\text{C}$ , aus (79).

die Widerstandsverminderung durch Tempern mit dem Auftreten einer Streckgrenze bei der Weiterverformung verbunden ist. Die an den Versetzungen angelagerten Löcher übernehmen dabei die Rolle der C-Atome

bei der Streckgrenze des Eisens. (Auch bei Fe ist die „Alterung“ mit einer Widerstandsabnahme verknüpft.)

Während Löcher demnach bereits bei tiefer Temperatur einige Beweglichkeit erlangen, benötigen Versetzungen dazu eine wesentlich höhere Temperatur. Es stellt sich nämlich heraus, daß ein zweiter Abfall des Zusatzwiderstandes bei einigen  $100^\circ\text{C}$  erfolgt zusammen mit der Entfestigung, also der mechanischen Erholung durch Versetzungsvernichtung

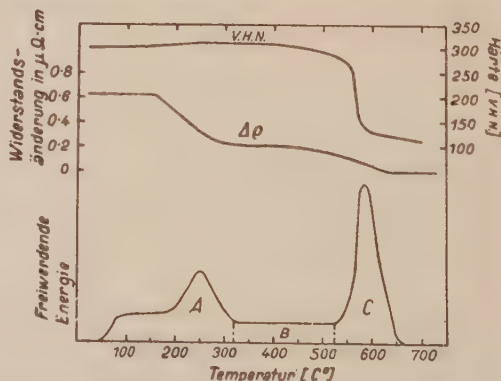


Abb. 82: Widerstandsänderung, Härte und freiwerdende Energie von polykristallinem Ni über der Anlaßtemperatur nach (83).

und Polygonisation. Nach dem oben beschriebenen Mechanismus des Kletterns von Versetzungen sind dabei ebenfalls Löcher in größerer Konzentration wirksam, so daß man hier doch nicht allein den Versetzungsanteil des Widerstandes beseitigt. Leider sind die entsprechenden Untersuchungen wiederum nur an Polykristallen durchgeführt worden (83). Abb. 82 zeigt für tordiertes Ni den Abfall der Raumtemperaturhärte bei 580° C gemeinsam mit einer Widerstandsabnahme<sup>1)</sup>.

### c) Messungen der aufgespeicherten Energie

Wie oben schon gesagt wurde, bleibt nur ein kleiner Prozentsatz der bei der Verformung geleisteten Arbeit (d. i. die Fläche unter der Verfestigungskurve) wirklich im Kristall stecken (und wird nicht gleich in Wärme verwandelt). Man mißt diese aufgespeicherte Energie, die ja die totale Energie aller im Kristall zurückgebliebenen Gitterstörungen ist, beim Aufheizen des Kristalls nach der Verformung als Anomalie der spezifischen Wärme. Man findet solche Anomalien in verschiedenen Temperaturbereichen, d. h. also die aufgespeicherte Energie nach der Beweglichkeit der entsprechenden Gitterstörungen sortiert. In Abb. 82 ist für polykristallines Ni neben der Widerstands- und Härteerholung auch die freiwerdende Energie in Abhängigkeit von der Anlaßtemperatur gezeigt. Die gesamte aufgespeicherte Energie beträgt etwa 0,5 cal/g. Durch Vergleich mit der oben diskutierten Widerstandskurve kann man das Maximum *A* als die bei der Löcherkoagulation und das Maximum *C* als die bei der Versetzungsvernichtung freiwerdende Energie interpretieren. Im Gebiet *C* beobachtet man Rekristallisation. Das Verhältnis der Energieanteile *A* und *C* sowie die Temperaturen der zugehörigen Maxima hängen von Material und Verformungsgrad ab. Die gesamte aufgespeicherte Energie nimmt mit der Verformung zu, bezogen auf die Verformungsarbeit aber ab. Wir gehen hier darauf nicht weiter ein, da die entsprechenden — z. B. bei STROH (84) zitierten — Messungen meist an inhomogen verformten Polykristallen gemacht worden sind. Die einzigen uns bekannten Messungen an Einkristallen (85) (Cu) ergeben eine aufgespeicherte Energie von höchstens 0,1 cal/g bei ähnlichem Verlauf über der Anlaßtemperatur. Fehlende Angaben über Kristallorientierung und Verfestigungskurve erlauben hier leider keine genauere Analyse.

## IV. Diskussion theoretischer Ansätze zu einer Versetzungstheorie der plastischen Verformung

Wir werden nun die Versuche besprechen, das Beobachtungsmaterial an Hand der über Versetzungen entwickelten Vorstellungen theoretisch zu deuten. Es gibt bislang keine vollständig durchgearbeitete Theorie. Wir beschränken uns daher darauf, die Gesichtspunkte zu diskutieren, die den

<sup>1)</sup> Nach Mitteilung von Dr. W. BOAS verläuft für dieses Material die hier nicht eingezeichnete Kurve der Dichteänderung genau wie die an der Abszisse gespiegelte Widerstandskurve.

einzelnen Ansätzen zugrunde liegen. Speziell sollen behandelt werden<sup>1)</sup>: Die Verfestigung und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, dem Material und der Orientierung; der Zustand des verfestigten Kristalls; die Ausbildung der Gleitlamellen und -bänder; die Entstehung der Elementarstruktur. Ausgangspunkt jeder theoretischen Deutung ist die Versetzungsstruktur des unverformten Kristalls (Grundstruktur). Die plastische Verformung entwickelt sich aus der Grundstruktur. Die entscheidenden Prozesse sind die Erzeugung neuer Versetzungen aus Quellen und die Hemmung der Versetzungsbewegung durch Hindernisse. Die theoretischen Ansätze unterscheiden sich durch Annahmen über die Verteilung von Quellen und Hindernissen in der Grundstruktur, ferner durch spezielle Annahmen über den Prozeß der Erzeugung sowie in der Bewertung der Behinderungsmöglichkeiten.

### 1. Erzeugung von Versetzungen und Hindernisse für ihre Bewegung

*Quellen.* — Man nimmt heute allgemein an, daß Versetzungen aus FRANK-READ-Quellen erzeugt werden. Andere Möglichkeiten haben sich bisher nicht ergeben. Eine solche Quelle besitzt eine kritische Schubspannung  $\tau_Q$ , nach deren Überschreiten sie tätig wird, d. h. wenigstens einen Versetzungsring erzeugt. Diese kritische Spannung kann durch verschiedene Größen und Effekte bestimmt sein:

a) durch die Quellenlänge  $l$ . Dann ist  $\tau_Q = \tau_l = \frac{Gb}{l}$ , temperaturunabhängig<sup>2)</sup> (1),

b) durch eine „Reibungsspannung“  $\tau_R$ , die notwendig ist, um Hindernisse im Vorfeld einer Quelle zu überwinden. Also  $\tau_Q = \tau_R$ , falls  $\tau_R > \frac{Gb}{l}$ . Die Reibung kann etwa dadurch zustande kommen, daß die Quelle während der Erzeugung andere Versetzungen schneiden muß.  $\tau_R$  sollte von der Temperatur abhängen (2, 3, 4),

c) durch Anlagerung von Fremdatomen an die Quelle bei unreinem Material (COTTRELL-Effekt) (2).  $\tau_Q$  ist dann gleich  $\tau_F$ , der Spannung, die man benötigt, um die Versetzung aus der Fremdatomwolke zu befreien.  $\tau_F$  ist temperaturabhängig (der SUZUKI-Effekt (5) bei Legierungen liefert dagegen ein temperaturunabhängiges  $\tau_F$ ),

<sup>1)</sup> Einzelne Punkte sind bereits in Abschnitt III erläutert worden, z. B. Auswahl der Gleitsysteme, Streckgrenzeneffekt, Cross-Slip, Knickbänder, Asterismus und Polygonisation, Erholung.

<sup>2)</sup> Die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten wollen wir nicht berücksichtigen. Die Änderung des Schubmoduls z. B. von Aluminium zwischen Schmelzpunkt und absolutem Nullpunkt beträgt etwa 30%. Diese Änderung ist zwar schon beträchtlich und muß auf jeden Fall bei einer genauen Analyse berücksichtigt werden; für die charakteristischen experimentellen Temperaturabhängigkeiten jedoch liefert sie keine Erklärung.

d) durch die „Peierlskraft“  $\tau_P$ , die mindestens nötig ist, um eine Versetzungslinie in ihrer Gleitebene überhaupt zu bewegen.  $\tau_P$  ist temperaturabhängig (6).

Wird die kritische Spannung überschritten, so erzeugt die Quelle einen Versetzungsring. Die Spannung dieses Ringes am Ort der Quelle verhindert zunächst die Erzeugung einer weiteren Versetzung. Bleibt dieser Ring vor einem Hindernis in der Gleitebene liegen, so kann der nächste Ring nur bei Erhöhung der äußeren Spannung entstehen. Diesen Vorgang bezeichnen wir als quasistatische Tätigkeit der Quelle. Zu jeder Spannung werden gerade so viele neue Versetzungen erzeugt, daß am Ort der Quelle die Spannung immer  $\tau_Q$  ist.

Im Gegensatz dazu nennen wir die Tätigkeit einer Quelle dynamisch, wenn bei Überschreitung von  $\tau_Q$  viele Versetzungen erzeugt werden, ohne daß dabei die äußere Spannung weiter erhöht werden muß. Diese Möglichkeit besteht in folgenden Fällen:

1. Wenn im Falle  $\tau_Q = \tau_l$  die Versetzungen nahezu Schallgeschwindigkeit erreichen können (Abschn. II, 15) (7, 8).
2. Wenn  $\tau_Q$  gleich  $\tau_F \gg \tau_l$  ist. Da die Fremdatome praktisch nicht mehr auf eine bewegte Versetzung wirken, spielen sie, nachdem die Quelle einmal angesprochen hat, keine Rolle mehr. Die Quelle steht dann unter einer Spannung, die groß gegen  $\tau_l$  ist und erzeugt solange Versetzungen, bis die Spannung am Ort der Quelle auf  $\tau_l$  abgesunken ist. Das ist auch bei kleinen Versetzungsgeschwindigkeiten möglich (19).
3. Falls sich die Quelle während des Erzeugungsprozesses verlängern kann. Die Möglichkeit einer Veränderung der Quellenlänge hängt vom Verankerungsmechanismus der Quelle ab (9, 10, 11, 12)<sup>1)</sup>.

*Hindernisse.* — Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß ein Teil der erzeugten Versetzungen im Kristall liegen bleibt. Tatsächlich kennt man eine ganze Reihe verschiedener Hindernisse, die Versetzungen aufhalten können. Eine in ihrer Gleitebene laufende Versetzung wird dadurch behindert, daß sie andere Versetzungslinien, die die Gleitebene durchstoßen, kreuzen muß. Durchstoßpunkte von Versetzungen, deren Burgersvektor in der Gleitebene liegt, nennen wir *A*-Punkte, solche mit gleitebenenfremden Burgersvektoren *B*-Punkte. Bei einer Durchkreuzung werden Sprünge in den Versetzungen gebildet, und dazu muß Energie aufgebracht werden<sup>2)</sup>. Die an den *B*-Punkten erzeugten Sprünge stellen speziell eine starke Behinderung für die Schraubenanteile der sich ausbreitenden Versetzungsringe dar, da Sprünge in Schraubenversetzungen sich nur unter Bildung von Löchern (oder Zwischengitteratomen) bewegen können. Weitere Hindernisse sind Versetzungslinien in der Gleitebene mit gleitebenenfremden Burgersvektoren (diese „f-Versetzungen“ liegen praktisch fest). Sie können von Anfang an in der Grundstruktur enthalten sein (etwa Verbindungen von *B*-Punkten in der Gleitebene) oder sich im Laufe der Verformung durch Versetzungsreaktionen bilden. Weiter-

<sup>1)</sup> Der in (11) besprochene Mechanismus bewirkt allerdings keine merkliche Veränderung der Länge.

<sup>2)</sup> Bei großer Versetzungsaufspaltung ist die Energie besonders hoch.

hin können ganz allgemein die inneren Spannungen anderer Versetzungen sowie Löcher, Fremdatome und Ausscheidungen die Ausbreitung der Versetzungsringe beeinflussen.

Ein merklicher Temperatureinfluß ist generell nur bei der Überwindung von Hindernissen atomarer Dimensionen zu erwarten (Löcher, Fremdatome, Durchstoßpunkte anderer Versetzungen), nicht dagegen bei ausgedehnten Hindernissen in der Gleitebene, wie z. B.  $f$ -Versetzungen. Denn die von den thermischen Spannungen auf eine Versetzung ausgeübten Kräfte sind zu selten über große Gebiete gleichgerichtet (1). Zahl und Anordnung der Hindernisse hängen aber über ihre Beweglichkeit von der Temperatur ab (7, 9).

## 2. Struktur des unverformten Kristalls (Grundstruktur) (13).

In Abb. 83 ist die Versetzungsstruktur einer möglichen Gleitebene (111-Ebene im flächenzentrierten Gitter) schematisch aufgezeichnet. Die einzelnen Zeichen haben die folgende Bedeutung:  $A$  (Kreise) und  $B$  (Kreuze) sind Durchstoßpunkte von Versetzungslinien durch die Gleitebene. Die  $A$ -Punkte gehören zu Versetzungen, deren Burgersvektoren in der Gleitebene liegen, die  $B$ -Punkte zu solchen, deren Burgersvektoren eine Komponente senkrecht zur Gleitebene haben. (Alle Burgersvektoren sollen im flächenzentrierten Gitter vom Typ (110) sein.)  $Q$  ist eine FRANK-READ-Quelle.



Abb. 83: Versetzungsstruktur in der Gleitebene eines unverformten (kubisch-flächenzentrierten) Kristalls. (Bezeichnung siehe Text.)

Beim flächenzentrierten Gitter ist der mittlere Abstand der Durchstoßpunkte (d. h. der mittlere Abstand benachbarter Versetzungslinien) etwa  $10^{-4}$  cm<sup>1</sup>). Nimmt man an, daß ein Verlauf der Versetzungen in den zugeordneten Gleitebenen nicht wesentlich bevorzugt ist<sup>2</sup>), so ist der mittlere Abstand

$A - A$  und  $B - B$  gleich groß ( $\approx \sqrt{2} \cdot 10^{-4}$  cm). Denn von den 6 im flächenzentrierten Gitter möglichen Burgersvektoren liegen gerade 3 in einer beliebigen herausgegriffenen (111)-Ebene.

Über die Entstehung der Grundstruktur bei der Kristallbildung ist so wenig bekannt, daß man zur Zeit keine Möglichkeit sieht, Aussagen über die räumliche Verteilung der Quellen und die Verteilung der Quellenlängen auf theoretischem Wege zu erhalten. Vielmehr ist man darauf angewiesen, aus dem vorliegenden experimentellen Material die wesentlichen Züge der Grundstruktur herauszulesen. Aus den gemessenen kritischen Schubspannungen ( $Al: 100$  p/mm<sup>2</sup>) folgt, wenn diese durch die Quellenlänge bestimmt sind, eine Länge der für den Beginn der Gleitung wirksamen Quellen von etwa  $10^{-3}$  cm;

<sup>1</sup>) Die Zahlenangaben (aus Röntgenmessungen) schwanken, sind aber alle von der gleichen Größenordnung (14, 2); sie hängen von der Herstellung und von der Vorbehandlung des Kristalles ab.

<sup>2</sup>) Der Verlauf einer Versetzungslinie in einer zugeordneten Gleitebene (die ihren Burgersvektor enthält) ist z. B. energetisch günstiger, da sie dort in Teilversetzungen aufgespalten werden kann. Die Energiedifferenz ist nur geringfügig (3, 7, 15).

die mittlere Länge liegt vermutlich in der Größenordnung von  $10^{-4}$  cm<sup>1)</sup>. Anhaltspunkte bieten ferner die Überlegungen von KÖHLER (16) und FRIEDEL (17) über den Einfluß der Grundstruktur auf die Schallabsorption bzw. auf die elastischen Konstanten. FRIEDEL hat (für Cu bei Zimmertemperatur) abgeschätzt, daß eine Versetzungslinie auf etwa 90% ihrer Länge unbeweglich ist. Wir schließen daraus, daß sie zu 90% außerhalb einer ihr zugeordneten Gleitebene verläuft. Mit einer mittleren Quellenlänge von  $10^{-4}$  cm erhält man daraus eine mittlere räumliche Dichte der Quellen von  $10^{11}$  cm<sup>-3</sup>. Die Dichte der Quellen eines bestimmten Burgersvektors ist dann etwa  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>. Rechnet man eine Schicht der Dicke von 50 Å noch als zur Gleitebene gehörig, so ist danach der mittlere Abstand der Quellen eines bestimmten Burgersvektors in der so definierten „Gleitebene“ etwa  $10^{-2}$  cm. Diese Zahlenwerte sind grobe Abschätzungen; insbesondere vermuten wir, daß kürzere Quellen dichter liegen.

Bei den hexagonalen Metallen liegen die energetisch günstigsten (und als Gleitrichtung beobachteten) Burgersvektoren in der Basisebene (Gleitebene). Daher wird es hier nur wenige Versetzungslinien geben, deren Burgersvektoren aus der Basis herauszeigen (der kürzeste Burgersvektor mit Komponente senkrecht zur Basis hat die Richtung der hexagonalen Achse, und seine Länge ist gleich der Höhe der hexagonalen Elementarzelle). Eine der Abb. 83 entsprechende Darstellung für das hexagonale Metall enthielte also sehr viel weniger B-Punkte.

Eine spezielle Ausbildung der Grundstruktur wird insbesondere von MOTT (7) angenommen (siehe auch 3, 12). Alle Versetzungslinien sollen in den zugeordneten Gleitebenen (111-Ebenen) verlaufen und über Versetzungsknoten zu einem räumlichen Netzwerk verknüpft sein. Die mittlere Länge eines Versetzungsstückes zwischen 2 Knoten ist dann etwa  $10^{-4}$  cm. Jede Versetzungslinie zwischen 2 Knoten ist eine Quelle, wenn die Verankerung der Knoten genügend stark ist (Abschn. II, 12). Im hexagonalen Kristall ist ein solches räumliches Netzwerk nicht möglich, da es nur eine Gleitebenenschar gibt. Ein Netzwerk in der Basisebene aber ist unter äußerer Spannung instabil: die Versetzungen des Netzwerkes lösen sich gegenseitig auf.

### 3. Elastische Grenze (kritische Schubspannung)

Die elastische Grenze oder kritische Schubspannung  $\tau_c$  des Kristalls kennzeichnet den Beginn einer merklichen plastischen Verformung<sup>2)</sup>. Sie kann durch die oben diskutierte kritische Spannung der Quellen gegeben sein, d. h. alternativ:

1.  $\tau_c = \tau_l$ . Die größten noch merklich vorkommenden Quellen bestimmen die elastische Grenze. Die Häufigkeit der Quellenlängen sollte dann von  $l \approx 10^{-3}$  cm zu kürzeren Längen anwachsen.  $\tau_c$  ist temperaturunabhängig (sofern die Abhängigkeit von  $G$  außer Betracht bleibt), wenn man nicht

<sup>1)</sup> Sicher gibt es Quellen größerer Länge nur in vergleichsweise geringer Zahl. Ferner gibt es sicher viele Quellen kleinerer Länge, die wegen ihrer hohen kritischen Spannung sich zunächst nicht bemerkbar machen. Die Frage nach dem Spektrum der Quellenlängen ist im übrigen vollkommen offen. Eigentlich muß man sich darüber wundern, daß Quellen mit einer Länge von  $10^{-4}$  cm überhaupt merklich vorkommen, wenn der Verlauf einer Versetzungslinie in der zugeordneten Gleitebene so wenig bevorzugt ist. Man kann nur den Wachstumsprozeß des Kristalls dafür verantwortlich machen.

<sup>2)</sup> Zu einer genauen Festlegung der elastischen Grenze gehört eigentlich eine quantitative Diskussion, da die Größe „merkliche Verformung“ empfindlich von der Meßanordnung abhängt. (Zur experimentellen Definition siehe Abschnitt III.)

annehmen will, daß das Quellenspektrum von der Temperatur abhängt, was unplausibel ist. Da  $\tau_c$  aber experimentell, jedenfalls bei mittleren Temperaturen, stark temperaturabhängig ist, ist diese Erklärung der elastischen Grenze wohl auszuschließen. Gegen die Erklärung der elastischen Grenze durch die Quellenlänge sprechen auch die Versuche von PARKER über die Bewegung einer Korngrenze unter Spannungen (III, 23). Danach ist auch zur Bewegung einer Korngrenze (sehr lange Versetzungen) eine Spannung von der Größenordnung der elastischen Grenze erforderlich.

2.  $\tau_c = \tau_R$ . Die Spannung  $\tau_l$  der längsten Quellen ist kleiner als  $\tau_R$ . Diese Quellen können erst dann wirksam werden, wenn die äußere Spannung  $\tau_R$  erreicht. Als spezieller Mechanismus für die Reibung ist von SEEGER (3) die Bildung von Sprüngen an Durchstoßpunkten bei der Ausbreitung der Quelle diskutiert worden.

Wären diese Kreuzungspunkte unüberwindlich, so würde eine Versetzungslinie dort liegenbleiben und dazwischen sich auswölben. Im Effekt benimmt sich diese Anordnung wie eine Quelle von der Länge des Abstandes zwischen 2 Kreuzungspunkten. Wenn die Spannung so groß ist, daß die Auswölbung instabil wird, läuft die Versetzung weiter. Dann bestimmt der größte Abstand zwischen zwei benachbarten Kreuzungspunkten (an Stelle der größten Quellenlängen) die kritische Schubspannung (unabhängig von der Temperatur).

Bevor sich die Versetzungslinie zwischen den Kreuzungspunkten bis zu ihrem kritischen Radius ausgewölbt hat, kann sie in günstigen Fällen die Kreuzung schon überwinden, wenn die äußeren Spannungen die Sprungenergie aufbringen können. Die Temperatur kann diese Überwindung unterstützen. Die elastische Grenze nimmt dann so lange mit wachsender Temperatur ab, bis einer der anderen Effekte überwiegt und dann die (temperaturunabhängige) elastische Grenze bestimmt. Bei größerer Sprungenergie (z. B. in den Fällen, in denen die beteiligten Versetzungen stark aufgespalten sind), hilft die thermische Bewegung erst bei höherer Temperatur. Bei tiefer Temperatur ist die elastische Grenze dann nach obigem temperaturunabhängig (COTTRELL, Birmingham Conference 1954). Mit dieser Vorstellung lassen sich die Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der elastischen Grenze verschiedener Metalle verstehen.

3.  $\tau_C = \tau_F$ . Wäre die elastische Grenze generell durch Anlagerung von Fremdatomen an die Quelle bedingt, so müßte sie viel stärker von der Reinheit des Materials abhängen, als experimentell beobachtet wird. Bei kleiner Verunreinigung müssen aus diesem Grunde die anderen, oben diskutierten Behinderungseffekte überwiegen, während bei starker Verunreinigung  $\tau_F$  eine Streckgrenze hervorruft. (Siehe Abschn. III, 2).

4.  $\tau_C = \tau_P$ . Die Berechnung der Peierlskraft und ihrer Temperaturabhängigkeit ist mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Jedenfalls nimmt die Peierlskraft mit wachsender Temperatur ab. Es wird meist angenommen, daß sie unter normalen Bedingungen gegen die anderen Behinderungseffekte vernachlässigt werden kann.

Diese soeben besprochenen Möglichkeiten erklären die elastische Grenze mit dem Ansprechen von Quellen. Aber selbst, wenn eine Quelle einmal eine Versetzung erzeugen kann, bedeutet das noch nicht, daß man eine merkliche plastische Verformung erhält, also die elastische Grenze überschritten ist. Die Ausbreitung des Rings über „makroskopische“ Gebiete kann außer durch die Peierlskraft ( $\tau_P$ ) und durch die oben genannten Hindernisse ( $\tau_R$ )

noch durch innere Spannungsfelder behindert werden, etwa durch die inneren Spannungen der in der Grundstruktur vorhandenen Versetzungen. Diese Spannung ist bei einem mittleren Abstand<sup>1)</sup>  $R$  benachbarter „paralleler“ Versetzungslinien etwa  $\tau_G = \frac{Gb}{2\pi R}$  (18). Mit  $R = 10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  cm kommt

man auch hier auf die Größenordnung der beobachteten elastischen Grenze.  $\tau_G$  hängt nicht von der Temperatur ab. Daher kann jedenfalls für „mittlere“ Temperaturen  $\tau_G$  nicht generell die elastische Grenze bestimmen. Möglicherweise entscheidet  $\tau_G$  aber den Beginn der plastischen Verformung bei „hoher“ Temperatur, wo die elastische Grenze im Rahmen der Meßgenauigkeit temperaturunabhängig ist (Abb. 45).

#### 4. Gleitvorgang und Verfestigung

Nachdem die äußere Spannung die elastische Grenze überschritten hat, werden Versetzungen erzeugt. Diese breiten sich in ihrer Gleitebene aus und liefern damit die Abgleitung. Würden die Versetzungen nirgendwo aufgehalten, so erhielte man bei konstanter Spannung eine beliebig große Abgleitung. Tatsächlich erhält man aber eine weitere Verformung nur unter Spannungserhöhung: Der Kristall hat sich durch die Gleitung verfestigt. Eine Hauptaufgabe der Theorie ist die Erklärung des Zusammenhangs zwischen Spannung und Abgleitung, ausgehend von einer Beschreibung des sich verformenden Kristalls, die mit den sonstigen Experimenten in Einklang steht. Die im folgenden diskutierten Ansätze greifen diese Aufgabe unter verschiedenen Gesichtspunkten an. Keiner dieser Ansätze gibt aber ein umfassendes Bild der beobachteten Tatbestände. Sie sind daher nur als Diskussionsgrundlage für eine spätere vollständige Theorie zu bewerten.

Der erste Ansatz stammt von TAYLOR (18): In seinem Bild liegt im verfestigten Kristall eine Anordnung paralleler Stufenversetzungen vor. Es wird angenommen, daß diese Versetzungen beliebig leicht im Kristallinneren erzeugt werden können. Der mittlere Laufweg  $L$  einer solchen Versetzung wird als konstant (etwa  $10^{-4}$  cm) vorausgesetzt. Die Verfestigung ist durch die Spannungen der statistisch verteilten Versetzungen gegeben. Eine neue Versetzung kann erst dann den Weg  $L$  zurücklegen, wenn die äußere Spannung diese Verfestigungsspannung erreicht. Die Variable dieser Theorie ist die Dichte der erzeugten Versetzungen. Die Abgleitung ist der Dichte, die Verfestigungsspannung der Wurzel aus der Dichte proportional, die Verfestigung  $\tau$  also proportional zur Wurzel aus der Abgleitung  $a^2$ ).

$$\tau \approx \frac{G}{2\pi} \sqrt{\frac{b}{L}} \sqrt{a}.$$

<sup>1)</sup> Ist dieser Abstand klein gegen die Länge der Quelle, dann sollte man diesen Effekt zur kritischen Spannung der Quelle rechnen.

<sup>2)</sup> Man kann die TAYLORSchen Vorstellungen dadurch näher fixieren, daß man sich Versetzungsringe aus Quellen erzeugt denkt und den Laufweg durch einen maximalen Ringradius festlegt. Damit ist das TAYLORSche „zweidimensionale“ Modell zu einem räumlichen erweitert. An den TAYLORSchen Ergebnissen ändert sich dadurch aber praktisch nichts.

Dieses Bild des verfestigten Kristalls entspricht aber nicht den Beobachtungen: die Gleitung ist nicht statistisch verteilt, sondern auf Ebenen konzentriert. Die Verfestigungskurve ist bei reinem Material nicht parabolisch und läßt sich bei verschiedenen Gittern nicht auf eine gemeinsame Form bringen. Temperatureinfluß und Orientierungsabhängigkeit der Verfestigung bleiben unberücksichtigt.

MOTT hat in mehreren Arbeiten (7, 4, 19, 10) eine wesentlich detailliertere Theorie entwickelt. Abgesehen vom Anfangsstadium der Gleitung ist die MOTTsche Theorie (7) der Verfestigung formal identisch mit der von TAYLOR, wenn man die Versetzungen in größeren Gruppen zusammenfaßt. Jede Gruppe stammt aus einer FRANK-READ-Quelle, die dynamisch arbeitet und beim Ansprechen etwa 1000 Versetzungen liefern soll (8). Die Quellen sind auf den möglichen Gleitebenen in festen Abständen angeordnet. Mit wachsender Spannung treten immer mehr Gleitebenen in Tätigkeit. Der mittlere Abstand dieser ad hoc eingeführten Gleitebenen ist die Variable der Theorie. Die Laufwege der Versetzungen wie auch die Abstände der betätigten Quellen auf einer Gleitebene sind etwa  $10^{-2}$  cm. Alle erzeugten Versetzungen bleiben in der Gleitebene liegen. Die Verfestigung ist durch die statistisch berechneten inneren Spannungen an der Quelle bestimmt; sie verhindern eine weitere Erzeugung von Versetzungen. Die Verfestigungskurve ist wie bei TAYLOR parabolisch<sup>1)</sup>; sie hängt nur von der mittleren Quellenlänge  $l$  und nicht vom mittleren Laufweg der Versetzungen ab<sup>2)</sup>. Die Verfestigungskurve ist damit sicher von der Orientierung unabhängig.

$$\tau \approx \frac{G}{\sqrt{2}\pi} \sqrt{\frac{b}{l}} \sqrt{a}.$$

Die Erzeugung einer großen Zahl von Versetzungen aus dynamisch funktionierenden Quellen soll die beobachteten großen Gleitstufen erklären (Grobgleitung, „coarse slip“). Die Temperaturabhängigkeit wird auf die Diffusion von Löchern zurückgeführt; insbesondere soll diese Diffusion die Erzeugung von Gleitlamellen in der Nachbarschaft betätigter Gleitebenen begünstigen.

Die entscheidenden Voraussetzungen dieser Theorie sind dynamische Funktion der Quelle und statistische Behandlung der Wechselwirkung der Versetzungsgruppen. Man sieht nicht, warum die Gleitung auf einzelnen Ebenen konzentriert ist. Ferner lassen sich die Verfestigungskurven flächenzentrierter Kristalle, für die die MOTTsche Theorie Gültigkeit beansprucht, auch bei hoher Verformung nicht durch ein einheitliches  $\sqrt{a}$  Gesetz beschreiben, insbesondere wegen der starken Orientierungsabhängigkeit.

In einer weiteren Arbeit von MOTT (4) wird auch die Möglichkeit kleiner Versetzungsgeschwindigkeiten diskutiert (große Reibung). Viele Quellen erzeugen nun jeweils wenige Versetzungen proportional der Spannung.

<sup>1)</sup> Ordnet man die Quellen wie im TAYLORSchen Bild statistisch an, so ändert das nichts an dem MOTTschen Resultat.

<sup>2)</sup> MOTT hat später auch die anderen oben besprochenen dynamischen Arbeitsmöglichkeiten einer Quelle in seiner Theorie verwendet.

(„Homogene Gleitung“, „fine slip“.) Dieser Fall soll bei hohen Temperaturen (großer Dämpfung der Versetzungsbewegung) und kleinen Spannungen (lange Quellen) vorliegen. Der flache Anfangsteil der Verfestigungskurve kubisch-flächenzentrierter Kristalle und die Verfestigungskurve hexagonaler Kristalle<sup>1)</sup> werden von MOTT in dieser Weise gedeutet. Bei höheren Spannungen soll der oben erwähnte dynamische Mechanismus der Quelle in Tätigkeit treten und grobe Gleitstufen liefern.

MOTT nahm in seiner Theorie der Grobgleitung Versetzungsgeschwindigkeiten der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit an mit der Begründung, daß die groben Oberflächenstufen auf Aluminium entweder in voller Höhe [2000 Å nach HEIDENREICH und SHOCKLEY (15)] oder gar nicht beobachtet werden.

Daher sollte der Prozeß der Entwicklung einer Stufe ein „schnell“ verlaufender Prozeß sein. Dazu ist das Folgende zu bemerken:

1. Die Streuung der Stufenhöhen (bei Al) ist ziemlich groß. Bei einem hexagonalen Kristall (Cd) finden sich Stufenhöhen, die zwischen einigen 100 Å und einigen 1000 Å variieren (Abschn. III, 3).
2. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen von WILSDORF (20) zeigen, daß Stufen weiter wachsen können.
3. Die Fließkurven von Al unter langsamer Belastung zeigen bei hoher Auflösung ein durchweg stetiges Verhalten und lassen erkennen, daß bei der Ausbildung der groben Oberflächenstufen keine hohen Geschwindigkeiten im Spiel sind (21).
4. Aus kinematographischen Beobachtungen der zeitlichen Entwicklung von Gleitbändern folgt, daß die einzelnen Gleitstufen sich vergleichsweise langsam entwickeln (Abschn. III, 3).
5. Die Messungen von KÖHLER (16) der Schallabsorption in Cu ergeben eine große Reibung für die Bewegung von Versetzungen.

Die Verfasser haben sich daher auf den Standpunkt gestellt (13), daß die Versetzungen sich normalerweise nur langsam, d. h. mit Geschwindigkeiten, die klein gegen die Schallgeschwindigkeit sind, bewegen können. Gleichzeitig haben sie versucht, ein einheitliches Bild der Vorgänge bei der plastischen Verformung zu entwerfen, das insbesondere die genetischen Zusammenhänge zwischen den einzelnen Entwicklungsstadien der plastischen Deformation möglichst klar zutage treten läßt (im Gegensatz zu der statistischen Theorie von MOTT). Denn aus dem vorliegenden experimentellen Material gewinnt man den Eindruck, daß der Vorgang der Ausbildung einzelner grober Gleitstufen große Teile einer möglichen Gleitebene erfaßt, was auf eine starke Wechselwirkung der Quellen in dieser Gleitebene hinweist. Ferner zeigen die Gleitbänder eine starke Wechselwirkung untereinander, welche die weitere Gleitung entscheidend beeinflußt. Auch scheinen die einzelnen Stufen eines Gleitbandes (Gleitlamellen bei Al) gesetzmäßig auseinander hervorzugehen.

Im Rahmen dieser Vorstellungen diskutieren wir im folgenden:

- a) das Anfangsstadium der Gleitung ohne makroskopisch sichtbare Gleitstufen („homogene Gleitung“ mit feinen Gleitstufen von der Art der Elementarstruktur),

<sup>1)</sup> Die starke Reibung in hexagonalen Kristallen soll nach MOTT von einer hohen Dichte von unbeweglichen Versetzungen parallel der hexagonalen Achse herrühren, für deren Existenz wir keine Anhaltspunkte sehen können.

- b) die Ausbildung einer einzelnen Gleitebene, die der Entwicklung einer groben Oberflächenstufe entspricht,
- c) die irreversiblen Prozesse, welche die Gleitung stabilisieren,
- d) die Ausbildung und Wechselwirkung von Gleitbändern bei größeren Deformationen,
- e) die Verfestigungskurve und den Einfluß der Temperatur.

Zu a): Im Anfangsstadium der plastischen Verformung beteiligen sich sämtliche Quellen, soweit ihre kritische Spannung durch die angelegte Spannung überschritten wird und damit eine Erzeugung von Versetzungen trotz der Hindernisse in der Gleitebene möglich ist. Einzelne Quellen nahe der Oberfläche (ohne Oxydhaut) können bevorzugt sein, da der Einfluß der Oberfläche die kritische Spannung zum Teil herabsetzt (13).

Die erzeugten und vor Hindernissen liegegebliebenen Versetzungen erniedrigen die an der Quelle wirksame (im wesentlichen also die äußere) Schubspannung so weit, daß die Quelle keine weiteren Versetzungen erzeugen kann, solange nicht die äußere Spannung erhöht wird. Im ganzen Kristall gibt es dann mehr oder weniger statistisch verteilte Bereiche, in denen eine kleine Gleitung stattgefunden hat. Es gibt noch keine Gleitung auf definierten Ebenen durch den Kristall hindurch. Das Spektrum der Aktivierungsspannungen  $\tau_0$  der Quellen in der Grundstruktur (abhängig von den Herstellungsbedingungen des Kristalls) bestimmt in diesem Stadium noch weitgehend die plastischen Eigenschaften.

Die in diesem Zustand beobachtete Oberflächenerscheinung sollte von der Art der „Elementarstruktur“ sein, wie sie von WILSDORF (20) an Al beobachtet wurde. Wir sind (im Gegensatz zu WILSDORF) der Ansicht, daß in der Elementarstruktur praktisch alle nahe der Oberfläche gelegenen Quellen, soweit ihre kritische Schubspannung überschritten ist, sichtbar werden (13).

Zu b) Die Beobachtungen zeigen, daß die Gleitung bei stärkerer Verformung nicht mehr „homogen“, sondern wesentlich auf einzelnen Ebenen konzentriert ist. Das grobe Modell einer Abgleitung des Kristalls auf einzelnen kristallographischen Ebenen (Scheibenmodell) entspricht weitgehend dem experimentellen Tatbestand. Zumindest erfaßt die in einer makroskopischen Gleitlinie sichtbar werdende Gleitung einen mit dem Kristallquerschnitt vergleichbaren ebenen Bereich. Dieses Verhalten ist nur in dem primitiven Bild selbstverständlich, in dem die Abgleitung auf einer Ebene durch eine einzige Quelle bewirkt wird, was aber bei Kristallen normaler Abmessungen den Tatsachen sicher nicht entspricht. Sind die Ausbreitungsgebiete der Quellen klein gegen den Kristallquerschnitt, so muß eine Wechselwirkung günstig angeordneter Quellen eine solche Abgleitung in einer Ebene ermöglichen [vgl. auch (27)].

In einer möglichen „Gleitebene“ liegen Quellen verschiedener kritischer Spannungen. Ihre Quellgebiete sind durch Hindernisse begrenzt. Wir wollen diese Verhältnisse zunächst in einem vereinfachten eindimensionalen Modell veranschaulichen. Abb. 84a zeigt eine periodische Anordnung von Stufenversetzungsquellen mit den kritischen Spannungen  $\tau_1$  und  $\tau_2$ . Diese Quellen sind auf oder nahe einer Gleitebene in Abständen  $2L$  angeordnet.

Die Quellenintervalle sind getrennt durch feste Hindernisse der Breite  $2\delta$  ( $\delta \ll L$ ).

Im Anfangsstadium erzeugen nur die Quellen mit der kleineren kritischen Spannung ( $\tau_1$ ) Versetzungen, so lange, bis deren Schubspannung die Spannung am Ort der Quelle auf  $\tau_1$  erniedrigt. Man erhält also zunächst getrennte Bereiche, in denen eine kleine Gleitung erfolgt ist (homogene Gleitung, Abb. 84a). Die anderen Quellen werden erst wirksam, wenn die Spannung am Ort dieser Quellen  $\tau_2$  überschreitet. Die anfangs erzeugten Versetzungen unterstützen jedoch die äußere Schubspannung an den noch

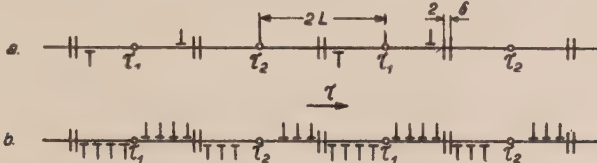


Abb. 84: a Modell einer verfestigten Gleitebene im Stadium der homogenen Gleitung. b Modell einer durchgehend abgeglittenen und verfestigten Gleitebene mit Quellen der kritischen Spannungen  $\tau_1$  und  $\tau_2$ , sowie positiven und negativen Stufenversetzungen ( $\perp$  und  $\top$ ) vor Hindernissen der Breite  $2\delta$  (kubisch-flächenzentrierter Kristall).

nicht betätigten Quellen. Daher sprechen diese schon unter einer äußeren Schubspannung  $\tau$  an, die unterhalb von  $\tau_2$  liegt. Diese Quellen erzeugen dann ebenfalls Versetzungen, die an die Hindernisse laufen (Abb. 84b). Ist die Hindernisbreite relativ klein, so kompensieren sich die Spannungsfelder der vor den Hindernissen liegenden Versetzungen (entgegengesetzten Vorzeichen) teilweise, so daß nunmehr eine größere Anzahl von Versetzungen von beiden Quellen geliefert werden kann, bis die Spannung an jeder Quelle auf deren kritische Schubspannung erniedrigt ist. Die Versetzungen, die im Stadium der homogenen Gleitung erzeugt werden, können auf diese Weise andere Quellen nahe ihrer Gleitebene aktivieren und damit die Zwischenräume von Quellgebieten der homogenen Gleitung überbrücken. So kann sich die Gleitung auf einer günstigen Ebene verstärkt ausbilden. Abb. 85a zeigt den Verlauf der Versetzungszahl mit der Spannung für plausible Werte von  $L$  ( $30 \mu$ ) und  $\delta$  ( $5b$ ).

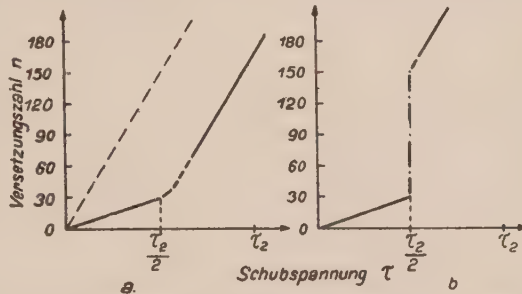


Abb. 85: Abhängigkeit der Versetzungszahl  $n$  pro Quellenintervall ( $\tau_1$ ) von der äußeren Spannung  $\tau$ . a ohne, b mit Versetzungsvernichtung.

Dieses Modell entspricht aber noch nicht den experimentellen Tatsachen: die beobachteten Stufenhöhen lassen sich (selbst mit relativ kleinen  $\delta$ -Werten) nur bei hohen Spannungen oder mit unplausibel großen Intervallen verstehen. Ferner würde in diesem Bilde die Stufenhöhe langsam mit der Spannung zunehmen. Zudem ist das Modell nicht allein für den hier diskutierten Fall zuständig, daß die Quellen alle sehr nahe einer einzelnen Gleitebene liegen. Die Eigenschaften des Schubspannungsfeldes einer Stufenversetzung bedingen, daß man dieselbe Verstärkung der Versetzungszahl erhält, wenn nur der Abstand der Quellen senkrecht zur Gleitebene klein gegen  $L$  ist.

Dieser Mechanismus der Gleitung führt also noch nicht auf eine grobe Gleitstufe in einer Ebene.

Diese Schwierigkeiten lassen sich unseres Erachtens nur dadurch beseitigen, daß man eine gegenseitige Vernichtung von Versetzungen mit in Betracht zieht. Eine solche sollte unterhalb der Erholungstemperatur nur dann möglich sein, wenn die Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens nahezu auf derselben Gleitebene liegen<sup>1)</sup>. In dem obigen eindimensionalen Modell stellen wir uns dazu vor, daß nach dem Ansprechen der ( $\tau_2$ )-Quellen die Hindernisse zwischen den Intervallen dem erhöhten Druck zunächst nicht standhalten können<sup>2)</sup> und eine große Zahl von Versetzungen beider Intervalle sich gegenseitig vernichtet, bis die Gleitung sich später unter Bildung neuer Hindernisse ( $f$ -Versetzungen) stabilisiert<sup>3)</sup>. Damit erhielte man für die Abhängigkeit der von der ( $\tau_1$ )-Quelle erzeugten Versetzungszahl  $n$  eines Vorzeichens von der Spannung  $\tau$  den in Abb. 85b gezeichneten Verlauf (an Stelle des Verlaufs der Abb. 85a). So kann man schon bei kleinen Spannungen große Versetzungszahlen und damit grobe Oberflächenstufen in einer Ebene erreichen. Außerdem können solche groben Stufen offensichtlich entstehen, ohne daß die Spannung dabei wesentlich erhöht werden müßte. Das würde erklären, daß man außer den kleinen Gleitstufen der Elementarstruktur nur verhältnismäßig grobe Gleitstufen auf der Oberfläche findet<sup>4)</sup>.

Das oben entwickelte Modell (A) setzt also für das Zustandekommen einer groben Stufe in einer Gleitebene eine günstige Anordnung von langen Quellen in einer ganzen „Ebene“ voraus. Diese Quellen können dann ihre Zwischengebiete unter Versetzungsvernichtung überbrücken. (Wir nennen diesen Vorgang den „Durchschlag“ der Gleitung in der Ebene.) Eine andere Möglichkeit (B) für die Ausbildung eines größeren Gleitschrittes in einer Ebene geht von einer lokal günstigen Anordnung von Quellen aus<sup>5)</sup>: Wenn

<sup>1)</sup> Die Normalspannungen in der Nähe einer Versetzungsgruppe sollten allerdings eine begrenzte Bewegung anderer Versetzungen aus ihrer Gleitebene heraus (unter Erzeugung von Löchern) auch ohne Hilfe der Temperatur ermöglichen.

<sup>2)</sup> Ein möglicher Mechanismus besteht z. B. darin, daß die ein  $\tau_1$ -Quellgebiet begrenzende  $f$ -Versetzung, welche mit einer aus dieser Quelle erzeugten Versetzung gebildet wurde, durch die erste aus der benachbarten  $\tau_2$ -Quelle erzeugte Versetzung wieder beweglich gemacht wird.

<sup>3)</sup> Die Geschwindigkeit der während dieses Vorganges erzeugten Versetzungen sollte mit wachsender Anzahl abnehmen unter der Wirkung der in der Gleitebene erzeugten Löcher usw. Daher wird mit zunehmender Versetzungszahl die Bildung von  $f$ -Versetzungen erleichtert.

<sup>4)</sup> Es ist denkbar, daß eine weitere Gleitung auf einer einmal durchgeschlagenen Ebene überhaupt unmöglich wird infolge der Bildung vieler  $f$ -Versetzungen und Löcher. Andernfalls sollten die groben Stufen bei Zunahme der Spannung langsam weiterwachsen proportional der Versetzungszahl zwischen den nunmehr den Quellen nächstgelegenen Hindernissen.

<sup>5)</sup> Jede dieser Möglichkeiten erscheint für sich bedenklich hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von den Kristallabmessungen. Die Auswahl der für einen Durchschlag günstigen Ebenen nach (A) bedeutet eine Abnahme ihrer Zahl mit wachsendem Kristallquerschnitt, die Auswahl nach (B) eine Zunahme. Experimentell scheint eine derartige Abhängigkeit, wenn überhaupt, so doch nicht sehr stark vorhanden zu sein. Das würde eine Kopplung der beiden Mechanismen (A) und (B) erfordern. Auf jeden Fall wird man eine Abhängigkeit von den Kristallabmessungen erwarten, falls die groben Gleitstufen, wie beobachtet, den ganzen Querschnitt erfassen.

einmal eine einzelne ( $\tau_1$ )-Quelle im Kristall eine ( $\tau_2$ )-Quelle nahezu auf derselben Gleitebene anstößt, so daß die inneren Versetzungen sich gegenseitig vernichten können, so laufen an den äußeren Rand des nunmehr doppelt so großen Intervalls etwa die zweifache Zahl von Versetzungen. Gelingt es diesen Versetzungen dabei — nach Durchbrechung der Randhindernisse — mit einem dritten Quellgebiet auf derselben Gleitebene unter weiterer Versetzungsvernichtung in Berührung zu kommen, so vervielfacht sich die Versetzungszahl am Rande des nunmehr etwa dreimal so langen Gesamtintervalls weiter. Dabei sollte in erster Näherung die Versetzungszahl am Rande proportional der Gesamtintervalllänge wachsen<sup>1)</sup>. Der Durchschlag der Gleitung entspricht dann etwa der Ausbreitung eines mikroskopischen Risses längs der Gleitebene. Die Multiplikation der Versetzungszahl findet schließlich durch die Neubildung von  $f$ -Versetzungen ihr Ende.

Da Schraubenversetzungen einen ganz analogen Effekt ergeben, lassen sich die obigen Betrachtungen qualitativ ohne weiteres auf ein zweidimensionales Modell der Gleitebene übertragen, wobei etwa nach Modell (*B*) die Gleitung, ausgehend von kleinen günstigen Bereichen, sich über die ganze Ebene ausbreiten kann.

Wir nehmen an, daß unser eindimensionales Modell die im flächenzentrierten Kristall vorliegenden Verhältnisse bereits näherungsweise richtig beschreibt.  $f$ -Versetzungen bilden hier die oben ad hoc angenommenen Hindernisse. Durch die Bildungsmöglichkeit von  $f$ -Versetzungen sind die Laufwege der Stufenanteile kleiner als die der Schraubenanteile der neu erzeugten Versetzungen. In erster Näherung kann man versuchen, die Wirkung der Schraubenversetzungen auf die Quellen zu vernachlässigen, z. B. anzunehmen, daß ihre möglichen Laufwege so groß sind, daß sie sich gegenseitig vernichten können. Die Abgleitung und Verfestigung werden dann durch die Stufenversetzungen bestimmt. Die Quellgebiete sollten hier in Richtung des Burgersvektors (Stufenanteile) kürzer sein als senkrecht dazu (Schraubenanteile)<sup>2)</sup>.

Im hexagonalen Kristall werden bei normaler Temperatur kaum  $f$ -Versetzungen im Laufe der Verformung durch Versetzungsreaktionen gebildet. Die Behinderung der Stufenanteile ist daher schwach. Diese werden so weit laufen können, bis sie sich mit Versetzungen anderer Quellen auf der gleichen Ebene vernichten<sup>3)</sup>. Auch die Schraubenanteile werden weiterlaufen können als im flächenzentrierten Kristall, da die Zahl der  $B$ -Punkte kleiner ist, so daß eine Vernichtung von Schraubenversetzungen verschiedener Quellen ebenfalls möglich ist. Andererseits werden die Schraubenversetzungen durch Sprünge und die an den  $B$ -Punkten erzeugten Löcher behindert. Wir nehmen daher an, daß hier die Schraubenversetzungen Abgleitung und Verfestigung bestimmen und die Wirkung der Stufenversetzungen vernachlässigt werden kann. Letzen Endes erwarten wir also in einer betätigten Gleitebene des hexagonalen Kristalls eine Schraubenversetzungsstruktur ähnlicher Art (in

<sup>1)</sup> Der Durchschlag der Gleitung in einer Ebene kann in verschiedenen Stadien stecken bleiben. Das entspricht einer Streuung in der Höhe und Länge der Gleitstufen, die auch beobachtet wird (20).

<sup>2)</sup> Die aus Längenmessungen von Gleitlinien auf Al (siehe S. 129) abgeleiteten gegleiteten Bereiche umfassen viele solcher Quellgebiete; sie brauchen ihnen also nicht notwendig geometrisch ähnlich zu sein.

<sup>3)</sup> Hexagonale Kristalle zeigen normalerweise auch keine Knickbänder und keinen Asterismus (Abschnitt III, 3).

größeren Lineardimensionen) wie im flächenzentrierten Kristall für Stufenversetzungen. Das Stadium der homogenen Gleitung sollte bei hexagonalen Kristallen entfallen, da es praktisch keine getrennten Quellgebiete gibt. Die Laufwege der Versetzungen sind vergleichbar mit den Abständen langer Quellen in einer „Gleitebene“. Daher kann sich die Gleitung ohne besondere Schwierigkeiten über die ganze Ebene ausbreiten.

Zu c) Wir haben bisher die Vorgänge nur unter konstanter oder wachsender äußerer Spannung betrachtet. Bei Entlastung des Kristalls geht die Verformung nicht wesentlich zurück, man beobachtet nur eine vernachlässigbare elastische Nachwirkung. Der verformte Kristall zeigt bei Wiederbelastung nahezu die ursprüngliche Verfestigung (unterhalb der Erholungstemperatur). Diese Eigenschaften zeigt unser Modell zunächst nicht. Die während der homogenen Gleitung aus einer Quelle erzeugten Versetzungen können bei Entlastung wieder in die Quelle zurücklaufen. Man muß also dafür sorgen, daß die erzeugten Versetzungen fixiert werden. Aber selbst das genügt noch nicht. Denn im entlasteten Zustand wirkt dann an der Quelle die Schubspannung der (fixierten) Versetzungsanordnung. Ist diese Spannung größer als die kritische Schubspannung der Quelle, so erzeugt die Quelle nunmehr Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens, welche die ursprünglich erzeugten Versetzungen vernichten und so die Gleitung zum größten Teil ebenfalls wieder rückgängig machen können. Man braucht also auch Prozesse, die die Quellen in einem gewissen Ausmaß blockieren<sup>1)</sup>.

Die Versetzungsanordnung kann fixiert werden:

1. durch gegenseitige Wechselwirkung der erzeugten Versetzungen, also etwa dadurch, daß sich Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens an den Hindernissen festhalten (Abb. 84b);
2. durch Bildung von *f*-Versetzungen, was auch für die Entstehung der Hindernisse der Abb. 84 wesentlich ist;
3. durch die Behinderung, die eine Versetzungslinie beim Kreuzen anderer Versetzungslinien erfährt (Bildung von Sprüngen);
4. durch die in Schraubenversetzungsanteilen vorhandenen Sprünge, die bei Bewegung Löcher erzeugen;
5. durch die in der Gleitebene während der Verformung erzeugten Löcher und Zwischengitteratome;
6. durch die Spannungen der bei teilweiser Vernichtung von Versetzungen nicht aufgelösten Teile;
7. durch Wechselwirkung mit naheliegenden Quellen anderer Gleitsysteme (4).

Die Blockierung der Quellen erfolgt hauptsächlich durch die im Laufe der Verformung in der Nähe der Quellen erzeugten Hindernisse (Löcher, *f*-Versetzungen usw.), die im wesentlichen eine Reibungskraft ausüben, welche bei der Erzeugung von neuen Versetzungen überwunden werden muß. Ferner besteht die Möglichkeit, daß die Struktur der Quelle selbst verändert wird, z. B. durch Bildung einer *f*-Versetzung mit der Quelle, Verkürzung der Quellenlänge, Diffusion der Quelle aus der Gleitebene usw.<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> SEITZ (9) hat die Frage der Irreversibilität der Gleitung eingehend diskutiert.

<sup>2)</sup> Es erscheint möglich, daß eine Gleitebene durch Hindernisse oder durch die anderen oben erwähnten Behinderungseffekte im Laufe der Verformung derartig blockiert wird, daß eine weitere Gleitung auf dieser Ebene unmöglich ist (9). Das würde erklären, daß eine näherungsweise konstante Grenzabgleitung einer Ebene [etwa 2000 Å (15)] nicht überschritten wird. Wie in Abschn. III erwähnt wurde, ist diese Frage aber experimentell gar nicht entschieden.

Wenn die Verfestigung durch die Schwierigkeit der Erzeugung neuer Versetzungen, d. h. durch die an der Quelle wirksame (innere) Spannung bestimmt ist, so besteht sie in unserem Bilde aus der Spannung der Versetzungsanordnung an der Quelle und aus der Reibungsspannung, welche zusammen gerade die äußere Spannung kompensieren. Man sollte annehmen, daß bei hohen Verformungen der zweite Anteil überwiegt, da die Hindernisse proportional zur Zahl der erzeugten Versetzungen sein werden, das Spannungsfeld dieser Versetzungen aber durch Vernichtung von Versetzungen entgegengesetzten Vorzeichens nicht so stark zunimmt.

Eine Aussage darüber müßte man bei Untersuchung des BAUSCHINGER-Effektes erhalten; würde die Verfestigung allein durch die Reibung bestimmt, so wäre die Verfestigung vom Vorzeichen der Spannung unabhängig.

Zu d) Eine betätigte Gleitebene des flächenzentrierten Kristalls enthält nach den obigen Überlegungen eine verhältnismäßig regelmäßige Anordnung paralleler Stufenversetzungen (Abb. 84). Das Spannungsfeld einer solchen Anordnung von Stufenversetzungen hat eine bevorzugte Ausbildung weiterer Gleitebenen in den spannungsmäßig begünstigten Abständen der Größenordnung  $L$  zur Folge (Abschn. III), (23).

Die Bildung von Gleitlamellen führen wir mit KÖHLER (22) darauf zurück, daß jede neue Gleitebene aus einer schon verfestigten Gleitebene des Bandes hervorgeht, und zwar vermutlich durch thermisch aktivierte Quergleitung von Versetzungsteilen aus der verfestigten Ebene heraus (eventuell unter Zuhilfenahme von Quellen auf der Gleitebene des cross-slip). Diese Versetzungsteile können sich in der neuen Gleitebene als Quellen auswirken, falls sie mindestens in einem Abstand  $d$  von der Muttergleitebene liegen, in dem zwei Versetzungen unter der äußeren Spannung gerade aneinander vorbeilaufen können (22, 13). Es wird sich also im Abstand  $d$  von einer betätigten Gleitebene eine neue Gleitebene ausbilden können; größere Abstände als  $d$  sind wegen der größeren benötigten thermischen Schwankungen sehr viel unwahrscheinlicher. Diese Erklärung der Gleitlamellenbildung trägt der beobachteten Entwicklung eines Gleitbandes und der starken Temperaturabhängigkeit der Lamellenzahl Rechnung.

Eine verfestigte Gleitebene des hexagonalen Kristalls enthält nach obigem im wesentlichen Schraubenversetzungen, deren Spannungsfeld außerhalb der Gleitebene qualitativ einen anderen Charakter hat als das oben beschriebene der Stufenversetzungen (23): zwar wird die Gleitung auf Nachbar-ebenen in Abständen kleiner als  $d$  ebenfalls blockiert, doch existiert kein ausgezeichnete Abstand für Gebiete verstärkter Schubspannung. Daher sind weitere betätigte Gleitebenen in allen möglichen, insbesondere auch kleinen Abständen von einer betätigten Ebene zu erwarten. Die Wirkung der verfestigten Gleitebenen wird außerdem wegen der vergleichsweise geringen Zahl liegengebliebener (Schrauben-)Versetzungen kleiner sein als im flächenzentrierten Kristall. Da es im hexagonalen Gitter nur die Basisgleitung, aber keine Quergleitung gibt, sollten die Gleitstufen nach obigem einfach, d. h. nicht in Lamellen aufgespalten sein.

Zu e) Die Abgleitung  $a$  setzt sich zusammen aus Beiträgen der homogenen Gleitung  $a_H$ , der Gleitung auf einzelnen Ebenen  $a_E$  und der Gleitlamellenbildung  $a_L$ .

$$a = a_H + a_E + a_L.$$

Zu den einzelnen Beiträgen ist das folgende zu sagen (zunächst für den flächenzentrierten Kristall): Im Anfangsstadium der plastischen Verformung, der homogenen Gleitung, bestimmen das Spektrum der kritischen Spannungen der Quellen und die Größe ihrer Ausbreitungsgebiete die Abgleitung. Beide Größen können empfindlich von der Vorbehandlung des Kristalls abhängen. Der Einfluß der Temperatur wird gering sein, da die Begrenzung der Quellgebiete durch  $f$ -Versetzungen gegeben sein sollte. Ist  $\sigma$  die Anzahl der Gleitbänder pro cm senkrecht zur Gleitebene und  $h$  die mittlere Höhe der einzelnen Oberflächenstufen, so ist näherungsweise<sup>1)</sup>

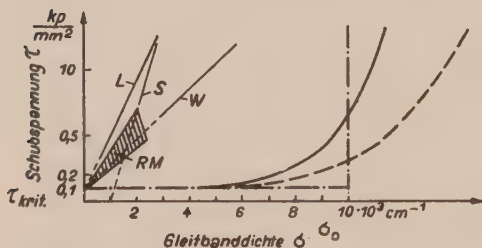


Abb. 86: Abhängigkeit der Gleitbanddichte  $\sigma$  von der äußeren Spannung  $\tau$  bei Al nach elektronenmikroskopischen Messungen von WILSDORF (W) (20) sowie lichtmikroskopischen Beobachtungen von ROSI und MATHEWSON (RM) (III, 26), LANGE (L) (III, 7b) und SCHOLL (S) (III, 33).

----- schematisierter Verlauf:  $\sigma = \sigma_0$  für  $\tau \geq \tau_{\text{krit}}$ ;  
 ————— vermuteter Verlauf von  $\sigma(\tau)$ ;  
 ----- vermutete Verfestigungskurve bei tiefen Temperaturen mit homogener Gleitung, die Abszisse ist dann die Abgleitung ( $\sigma_0 = 2 \cdot 10^4 \cdot \text{cm}^{-1}$  entspricht 5% Abgleitung).

$a_E = \sigma \cdot h$ . Bei Gleitung auf einzelnen Ebenen (jedes Gleitband enthält nur eine einzelne Gleitstufe) ist also  $a = a_H + a_E$ . Experimentell nimmt  $h$  anscheinend weder mit der Spannung noch mit der Temperatur wesentlich zu. Da der Durchschlag und seine Stabilisierung durch  $f$ -Versetzungen durch mechanische Effekte zustande kommen, ist auch kein weitgehender Einfluß der Temperatur auf  $h$  zu erwarten. Aus dem gleichen Grunde sollte auch  $\sigma(\tau)$  nicht stark von der Temperatur abhängen. Experimentell hängt auch tatsächlich die Verfestigung bei kleinen Verformungen nur wenig von der Temperatur ab<sup>2)</sup>, im Gegensatz zu höheren Deformationen (s. Abschn. III).

Die Abhängigkeit  $\sigma(\tau)$  entscheidet hier den Charakter der Verfestigungskurve. Bei größeren Verformungen überwiegt der Anteil der Lamellenbildung  $a_L = \nu \sigma h$  in der Abgleitung. Da die Lamellenzahl pro Band  $\nu$  etwa linear mit der Spannung zunimmt [WILSDORF (20)], erwartet man bei dem gemessenen linearen Anstieg von  $\sigma$  mit  $\tau$  (Abschn. III und Abb. 86) eine quadratische Zunahme der Abgleitung mit der Spannung bei höheren Spannungen. Bei vielen Orientierungen erhält man aber nahezu lineare Verfestigungskurven. Das bedeutet, daß bei diesen Kristallen  $\sigma$  näherungsweise konstant sein sollte ( $\sigma = \sigma_0$ ), falls auch dort  $\nu = c \tau$  angenommen werden darf. Benutzt man für  $c$  den WILSDORFSchen Wert  $40 (\text{kp/mm}^2)^{-1}$ , so folgt aus den flachsten Verfestigungskurven  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , was einem Gleitbandabstand von  $5 \mu$  entspricht. Nach anderen Beobachtungen ist der Grenzabstand der Gleitbänder (s. Abschn. III)

<sup>1)</sup> Dabei ist angenommen, daß die groben Gleitstufen weitgehend einer pauschalen Abgleitung der ganzen Ebene um  $h$  entsprechen.

<sup>2)</sup> Die geringe Abhängigkeit, die sich auch bei Temperaturwechsel während der Verformung durch einen Spannungssprung bemerkbar macht, deutet auf eine schwache Zunahme von  $\sigma(\tau)$  mit  $T$  hin.

jedoch kleiner (etwa gleich  $1\mu$ ). Das ergibt einen Verlauf  $\sigma(\tau)$ , wie er in Abb. 86 strichpunktiert von der kritischen Schubspannung des Kristalls ausgehend, eingezeichnet ist. In Wirklichkeit wird die Kurve abzurunden sein (ausgezogene Kurve in Abb. 86).

Da bei tiefen Temperaturen die Lamellenzahl pro Band klein ist, d. h. die Abgleitung im wesentlichen auf einzelnen Ebenen stattfindet, beschreibt  $\sigma(\tau)$  in Abb. 86 (ausgezogene Kurve) qualitativ den Verfestigungsverlauf für tiefe Temperaturen ohne Berücksichtigung der homogenen Gleitung. Nimmt man diese hinzu, so erwartet man den gestrichelten Verlauf der Verfestigungskurve<sup>1)</sup> ( $a_H$  liefert bei tiefen Temperaturen prozentual einen größeren Beitrag zur Abgleitung). Die Messungen an Al bei  $90^\circ\text{K}$  zeigen qualitativ diesen Verlauf für Kristalle der Orientierungen, die bei  $300^\circ\text{K}$  einen nahezu linearen Verlauf der Verfestigung zeigen.

Der Verlauf von  $\sigma$  mit der Spannung kennzeichnet die für den Durchschlag auf einzelnen Ebenen benötigten Spannungen. Diese Spannungen sind für die möglichen Gleitebenen entsprechend ihrer Quellenverteilung verschieden: Es gibt günstige und ungünstige Ebenen im Sinne der obigen Modelle (A) und (B) (S. 152). Die günstigen Ebenen sprechen bei kleinen Spannungen unabhängig voneinander an. Das beschreibt den Anfangsverlauf  $\sigma(\tau)$ <sup>2)</sup>. Jede betätigte Ebene sperrt ihre Umgebung durch die Spannungsfelder der liegengebliebenen Versetzungen (s. oben) sowie durch die in ihrer Nachbarschaft angeregten Quellen (2, 7). Bei größerer Dichte der betätigten Gleitebenen wird ihre gegenseitige Beeinflussung wesentlich<sup>3)</sup>. Die verfestigte Zone ist etwa 1 bis  $10\mu$  breit. Haben die Linien einen mittleren Abstand dieser Größenordnung erreicht, so können weitere Gleitbänder nur noch unter wesentlich höheren Spannungen oder gar nicht mehr (Grenzabstand) entstehen. Das würde etwa den Verlauf von  $\sigma(\tau)$  in Abb. 86 erklären.

Die Abhängigkeit der Lamellenzahl von der Spannung  $\tau$  sehen wir darin, daß die die Lamellen erzeugende Quergleitung von Schraubenversetzungen proportional zur Zahl der in der Mutterebene liegengebliebenen Versetzungen sein sollte, insbesondere deswegen, weil die zur Querleitung notwendige Aktivierungsenergie mit der Zahl der gestauten Versetzungen abnimmt (24). Weiterhin wächst auch die Spannung im Quergleitsystem mit der äußeren Spannung. Alle diese Größen sind näherungsweise proportional zur äußeren Spannung, was eine lineare Zunahme von  $\nu$  mit der Spannung erklären könnte.

Die Orientierungsabhängigkeit der Verfestigungskurve kann auf die Wechselwirkung des Hauptgleitsystems mit anderen Gleitsystemen zurückgeführt werden (25, 26). Die bei größeren Spannungen in den Nebengleitsystemen gebildeten Versetzungen behindern die Bewegung der Versetzungen im Hauptgleitsystem; die Bildung von  $f$ -Versetzungen wird erleichtert, und die Quellengebiete werden verkleinert. Damit wird sowohl der Beitrag der homogenen Gleitung wie auch die Chance für einen Durchschlag auf einer

<sup>1)</sup> Aus einer Diskussion der WILSDORFSchen Messungen zur Elementarstruktur (20) glauben wir folgern zu müssen, daß bereits bei kleinen Verformungen  $a_E$  einen mit  $a_H$  vergleichbaren Beitrag zur Abgleitung liefert (Al) (13).

<sup>2)</sup> Die Kristallabmessungen können hier eine Rolle spielen (Fußnote S. 152) und außerdem die Vorbehandlung des Kristalls.

<sup>3)</sup> Wir nehmen nicht an, daß generell die Lage der Gleitbänder durch das Kristallwachstum schon in der Grundstruktur vorgebildet ist.

Ebene herabgesetzt,  $\sigma(\tau)$  also verkleinert. Verunreinigungen können ähnliche Wirkung haben.

Im hexagonalen Kristall sind die Intervalle so groß, daß die homogene Gleitung gegenüber der Abgleitung auf Ebenen vernachlässigt werden kann. Es gibt keine Lamellen und ebenfalls keine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen betätigten Ebenen über größere Abstände. Daher erwartet man ein verhältnismäßig schnelles Ansprechen vieler Ebenen bis zu einem Grenzabstand  $d$  von etwa 600 Å. Die Stufenhöhe  $h$  nimmt mit der Spannung und der Temperatur zu, da hier nicht  $f$ -Versetzungen eine Grenzabgleitung stabilisieren, sondern Löcher für die Verfestigung maßgebend sind. Die Zahl der Löcher und damit die Verfestigung wachsen proportional zur Zahl der erzeugten Versetzungen. Die Verfestigungskurve ist linear.

Alle diese Vorstellungen vom Gleitvorgang und der Verfestigung lehnen sich sehr stark an das beobachtete Gleitlinienbild an. Es bestehen aber verschiedene Meinungen darüber, inwieweit man von den Oberflächenerscheinungen auf die Verhältnisse im Kristallinneren schließen kann (4). Ferner fehlt eine genauere Ausarbeitung dieser Vorstellungen, die einen quantitativen Vergleich mit dem Experiment zulassen würde. Kritische Punkte sind vor allem die Dickenabhängigkeit der Gleitung und die Stabilität des verfestigten Zustandes, die in einer statistischen Theorie a priori feststeht.

In der letzten Zeit sind von SEEGER (3) eine Reihe von detaillierten Vorstellungen über einzelne Vorgänge bei der Gleitung entwickelt worden, vor allem über den Anfangsteil der Verfestigungskurve. Die Behinderung der Versetzungen bei kleiner Abgleitung soll hauptsächlich durch Sprungbildung in Versetzungen erfolgen. Aus dieser Vorstellung ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der elastischen Grenze, wenn die Quellen genügend lang sind. SEEGER nimmt an, daß bei kleinen Verformungen  $f$ -Versetzungen noch keine Rolle spielen, Stufenversetzungsanteile daher wenig behindert werden. Schraubenversetzungen sollten dagegen an Kreuzungspunkten ( $B$ -Punkten), an denen sie zur Bewegung Löcher bilden müßten, hängen bleiben, so daß in seinem Bild bei kleinen Verformungen auch der kubisch-flächenzentrierte Kristall hauptsächlich Schraubenversetzungen enthält. Die für die Überwindung der Kreuzungspunkte benötigte Spannung hängt stark von der Versetzungsaufspaltung ab. Darauf werden die Unterschiede innerhalb der flächenzentrierten Kristalle in bezug auf die Verfestigung und ihre Temperaturabhängigkeit zurückgeführt. Für diese Unterschiede hatte man bisher keine Deutung.

Wir haben bei der Diskussion der verschiedenen Ansätze darauf verzichtet, auf quantitative Einzelheiten einzugehen. Denn alle diese Vorstellungen sind noch weitgehend unvollständig und in der Entwicklung begriffen. Man kann hoffen, daß sich durch die Diskussion dieser theoretischen Ansätze allmählich auf den in Abschnitt II und III dargestellten Grundlagen eine umfassende und brauchbare Theorie entwickelt.

Wir sind zahlreichen Kollegen für die Überlassung von Sonderdrucken ihrer Arbeiten verpflichtet, denen wir eine Reihe der schönsten Abbildungen dieses Berichts verdanken. Den Herren DIEHL, SCHRÖDER und SEEGER danken wir sehr für die Überlassung unveröffentlichter Ergebnisse. Unsere Mitarbeiter H. MÜLLER und U. KOCKS haben uns bei der Fertigstellung des Manuskripts sowie durch Diskussionen tatkräftig unterstützt.

Göttingen, Institut für theoretische Physik der Universität.

### Literatur

Die Zitate sind in den einzelnen Abschnitten für sich durchnummeriert. Verweis innerhalb eines Abschnittes durch (13), Verweise auf Zitate anderer Abschnitte durch (II, 5).

#### Neuere zusammenfassende Darstellungen

- NABARRO, F. R. N., The Mathematical Theory of Stationary Dislocations. Adv. in Physics **1**, 269, 1952.  
 SEITZ, F., On the Generation of Vacancies by Moving Dislocations. Adv. in Physics **1**, 43, 1952.  
 BROWN, A. F., Surface Effects in Plastic Deformation of Metals. Adv. in Physics **1**, 427, 1952.  
 FORTY, A. J., Direct Observations of Dislocations in Crystals. Adv. in Physics **3**, 1, 1954.  
 COTTRELL, A. H., Theory of Dislocations: Progress in Metal Physics **1**, 77, 1949; **4**, 265, 1953; Dislocations and Plastic Flow in Crystals; Oxford 1953.  
 READ, W. T., jr. Dislocations in Crystals, New York: 1953.

#### Literatur zu Abschnitt I und II

- (1) OROWAN, E., Z. Phys. **89**, 634, 1934.
- (2) POLANYI, M., Z. Phys. **89**, 660, 1934.
- (3) TAYLOR, G. I., Proc. Roy. Soc. A **145**, 362, 1934.
- (4) BURGERS, J. M., Proc. Acad. Sci. Amst. **42**, 293, 1939.
- (5) READ, W. T., jr., und SHOCKLEY, W., in Imperf. in Nearly Perfect Crystals, p. 352, New York 1952.
- (6) FRANK, F. C., Advances in Physics **1**, 91, 1952.
- (7) VOLTERRA, V., Ann. Ec. Norm. Suppl. **24**, 400, 1907.
- (8) FRANK, F. C., Phil. Mag. **42**, 809, 1951.
- (9) HEIDENREICH, R. D., und SHOCKLEY, W., Report Bristol Conf., p. 57, 1948.
- (10) SHOCKLEY, W. nach W. T. READ, jr., Dislocations in Crystals, New York, J. WILEY, p. 94, 1953.
- (11) NABARRO, F. R. N., Phil. Mag. **42**, 213, 1951.
- (12) SEITZ, F., Advances in Phys. **1**, 43, 1952.
- (13) KÖHLER, J. S., Phys. Rev. **60**, 397, 1941.
- (14) LEIBFRIED, G., und LÜCKE, K., Z. Phys. **126**, 450, 1949.
- (15) PEACH, M., und KÖHLER, J. S., Phys. Rev. **80**, 436, 1950.
- (16) DIETZE, H. D., Diplomarbeit Göttingen 1949.
- (17) MOTT, N. F., und NABARRO, F. R. N., Rep. Bristol Conf. p. 1, 1948.
- (18) LEIBFRIED, G., Z. Phys. **126**, 781, 1949.
- (19) ESHELBY, J. D., Phil. Trans. Roy. Soc. London **244**, 87, 1951.

- (20) FRANK, F. C., und NICHOLAS, J. F., *Phil. Mag.* **44**, 1213, 1953.
- (21) LOMER, W. M., *Phil. Mag.* **42**, 1327, 1951.
- (22) COTTRELL, A. H., *Phil. Mag.* **43**, 645, 1952.
- (23) THOMPSON, N., *Proc. Phys. Soc. B* **66**, 481, 1953.
- (24) MOTT, N. F., *Proc. Phys. Soc. B* **64**, 729, 1951.
- (25) SEEGER, A., und SCHÖCK, G., *Acta Met.* **1**, 519, 1953; SEEGER, A., *Z. Naturf.* **9a**, 758, 1954 und 870, 1954.
- (26) FRANK, F. C., und READ, W. T. jr., *Phys. Rev.* **79**, 722, 1950.
- (27) LEIBFRIED, G., *Z. Phys.* **130**, 214, 1951 und *Z. angew. Phys.* **6**, 251, 1954.
- (28) ESHELBY, J. D., FRANK, F. C., und NABARRO, F. R. N., *Phil. Mag.* **42**, 351, 1952.
- (29) FRANK, F. C., *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 131, 1949.
- (30) LEIBFRIED, G., und DIETZE, H. D., *Z. Phys.* **126**, 790, 1949.
- (31) ESHELBY, J. D., *Proc. Phys. Soc. A*, **62**, 307, 1949 und *Phys. Rev.* **90**, 248, 1953.
- (32) ESHELBY, J. D., *Proc. Roy. Soc. A* **197**, 396, 1949.
- (33) LEIBFRIED, G., *Z. Phys.* **127**, 344, 1950.
- (34) NABARRO, F. R. N., *Proc. Roy. Soc. A* **209**, 278, 1951.
- (35) MOTT, N. F., *Phil. Mag.* **43**, 1151, 1952.
- (36) FISHER, J. C., HART, E. W., und PRY, R. H., *Phys. Rev.* **87**, 958, 1952.
- (37) GUINIER, A., in: *Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, New York 1952, p. 402.
- (38) PEIERLS, R., *Proc. Phys. Soc.* **52**, 34, 1940.
- (39) NABARRO, F. R. N., *Proc. Phys. Soc.* **59**, 256, 1947.
- (40) LEIBFRIED, G., und DIETZE, H. D., *Z. Phys.* **131**, 113, 1951; DIETZE, H. D., *Z. Phys.* **131**, 156, 1951.

### Literatur zu Abschnitt III

- (1) SCHMID, E., und BOAS, W., *Kristallplastizität*. Berlin: Springer 1935.
- (2) CRUSSARD, C., *Bull. Soc. Mineral. Franc.* **68**, 174, 1945.
- (3) CAHN, R. W., BEAR, I. J., und BELL, R. L., *J. Inst. Met.* **82**, 481, 1954.
- (4) ANDRADE, E. N. da C., *Proc. Phys. Soc.* **52**, 1, 1940.
- (5) CHEN, N. K., und MADDIN, R., *J. Met.* **3**, 937, 1951.
- (6) MASING, G., RAFFELSIEPER, J., *Z. Metallk.* **41**, 65, 1950.
- (7) a) LÜCKE, K., LANGE, H., *Z. Metallk.* **43**, 55, 1952.
- (7) b) LANGE, H., LÜCKE, K., *Z. Metallk.* **44**, 183, 514, 1953.
- (8) HAASEN, P., *Z. Phys.* **136**, 26, 1953 (Zusammenfassung experimenteller Ergebnisse zur Orientierungsabhängigkeit: Weitere Zitate).
- (9) KARNOP, R., SACHS, G., *Z. Phys.* **41**, 116, 1927.
- (10) SCHRÖDER, K., Dissertation Göttingen 1954.
- (11) STAUBWASSER, W., Dissertation Göttingen 1954, Veröff. *Acta Met.* in Vorb.
- (12) PAXTON, H. W., COTTRELL, A. H., *Acta Met.* **2**, 3, 1954.
- (13) NEURATH, P. W., und KÖHLER, J. S., *J. Appl. Phys.* **22**, 621, 1951.
- (14) BLEWITT, T. H., *Phys. Rev.* **91**, 1115, 1953.
- (15) ANDRADE, E. N. da C. und HENDERSON, C., *Roy. Soc. Phil. Trans.* **244**, 177, 1951.
- (16) STOKES, R. J., und COTTRELL, A. H., *Acta Met.* **2**, 341, 1954.
- (17) ROSCOE, R., *Phil. Mag.* **21**, 399, 1936.
- (18) SUZUKI, H., *Sci. Rep. RITU Tohoku Univ.* **4**, 455, 1952.
- (19) FISHER, J. C., *Acta Met.*, **2**, 9, 1954.
- (20) COTTRELL, A. H., Report Bristol Conf. p. 30, 1948; Rapport Conseil Solvay, p. 487, Brüssel 1952.
- (21) DEHLINGER, U., *Phys. Z.* **34**, 836, 19 3.
- (22) LI, C. H., WASHBURN, J., und PARKER, E. R., *J. Metals* **5**, 1223, 1953.
- (23) EDWARDS, E. H., WASHBURN, J., und PARKER, E. R., *J. Metals* **5**, 1525, 1953.

- (24) Institute of Met. Rep. Nr. 13, 1953: „Properties of Metallic Surfaces“ (Berichte von E. N. da C. ANDRADE und von S. TOLANSKY).
- (25) GILMAN, J. J., *J. Metals* **5**, 1217, 1953.
- (26) ROSI, F. D., und MATHEWSON, C. H., *Trans. AIME (J. Metals)* **188**, 1159, 1950.
- (27) PICKUS, M. R., und PARKER, E. R., *Trans. AIME (J. Metals)* **191**, 792, 1951.
- (28) BARRETT, C. S., *Acta Met.* **1**, 2, 1953.
- (29) REHBINDER, P., und LICHTMAN, W. J., *C. R. Akad. Sci. USSR*, **32**, 125, 1941, **69**, 219, 1949 u. a.
- (30) KLINKENBERG, W., LÜCKE, K., und MASING, G., *Z. Metallk.* **44**, 362, 1953.
- (31) PFÜTZENREUTER, A., und MASING, G., *Z. Metallk.* **42**, 361, 1951.
- (32) BAUSCH, K., *Z. Phys.* **93**, 479, 1935.
- (33) KOCHENDÖRFER, A., *Plastische Eigenschaften von Kristallen*. Berlin: Springer 1941.
- (34) BURGERS, W. G., und LEBBINK, F. J., *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas* **64**, 321, 1945.
- (35) RÖHM, F., und KOCHENDÖRFER, A., *Z. Metallk.* **41**, 265, 1950.
- (36) DIEHL, J., und KOCHENDÖRFER, A., *Z. angew. Phys.* **4**, 241, 1952.
- (37) READ, W. T., *Rep. Symp. Pittsburgh*, p. 111, 1950.
- (38) SCHOLL, H., *Z. Metallk.* **44**, 528, 1953.
- (39) RÖHM, F., und KOCHENDÖRFER, A., *Z. Naturf.* **3a**, 648, 1948.
- (40) RÖHM, F., und SAUTTER, W., *Z. Metallk.* **42**, 289, 1951.
- (41) HELD, H., *Z. Metallk.* **32**, 201, 1940.
- (42) SEEGER, A., *Z. Naturf.* **9a**, 758, 856 und 870, 1954.
- (43) *Modern Research Techniques in Physical Metallurgy*, ASM-Seminar 1952, Cleveland, Ohio: 1953 (Berichte von E. R. PARKER, J. WASHBURN und von G. L. KEHL).
- (44) BROWN, A. F., *Advances in Physics* **1**, 427, 1952.
- (45) WILSDORF, H., und KUHLMANN-WILSDORF, D., *Z. angew. Phys.* **4**, 361, 409, 418, 1952.
- (46) WILSDORF, H., *Z. Metallk.* **45**, 14, 1954.
- (47) MENTER, J. W., *J. Inst. Met.* **81**, 163, 1952.
- (48) KUHLMANN-WILSDORF, D., und WILSDORF, H., *Acta Met.* **1**, 394, 1953.
- (49) KURNOSOW, D. G., TRONINA, N. M., und YAKUTOVICH, M. V., *Zhur. Tekhn. Fiziki* **18**, 197, 1948.
- (50) McLEAN, D., *J. Inst. Metals* **81**, 133, 1953.
- (51) HEIDENREICH, R. D., und SHOCKLEY, W., *Report Bristol Conf.* p. 57, 1948.
- (52) YAKUTOVICH, M. V., YAKOVLEVA, E. S., LERINMAN, R. M., und BUINOV, N. N., *Izv. Akad. Nauk. USSR* **15**, 383, 1951.
- (53) NISHIMURA, H., und TAKAMURA, J., *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **13**, 1, 1951.
- (54) BECKER, R., und HAASEN, P., *Acta Met.* **1**, 325, 1953.
- (55) CHEN, N. K., und POND, R. B., *J. Metals* **4**, 1085, 1952.
- (56) MADDIN, R., HARRISON, E. H., und GELINAS, R. W., *Acta Met.* **1**, 460, 1953.
- (57) MÜLLER, H., *Diplomarbeit Göttingen 1954*, Veröff. demnächst.
- (58) HAASEN, P., und LEIBFRIED, G., *Nachr. Gött. Akad. Wiss.* 1954, p. 31.
- (59) CRUSSARD, C., *Rev. Metallurgie*, **42**, 286, 1945.
- (60) JAOU, B., und CRUSSARD, C., *Compt. Rend.* **234**, 700, 1952.
- (61) BECKER, J. J., und HOBSTETTER, J. N., *J. Metals* **5**, 1231, 1953.
- (62) CHEN, N. K., und MATHEWSON, C. H., *Trans. AIME (J. Metals)* **191**, 653, 1951.
- (63) GIBBONS, D. F., *Proc. Phys. Soc. B.* **65**, 193, 1952.
- (64) TREUTING, R. G. und BRICK, R. M., *Trans AIME* **147**, 142, 1942.
- (65) YAMAGUCHI, K., *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio*, **8**, 289, 1928.
- (66) TROTTER, J., *J. Inst. Met.* **80**, 521, 1952.
- (67) HONEYCOMBE, R. W. K., *J. Inst. Met.* **80**, 45, 1951.
- (68) CALNAN, E. A., *Acta Cryst.* **5**, 57, 1952.

- (69) MADDIN, R., MATHEWSON, C. H., und HIBBARD, E. R., Trans. AIME 175, 86, 1948; 185, 527, 1949.
- (70) CAHN, R. W., J. Inst. Met. 79, 129, 1951.
- (71) MOTT, N. F., Proc. Phys. Soc. B 64, 729, 1951.
- (72) MADDIN, R., Trans. AIME 175, 355, 1948 (J. Metals).
- (73) BROWN, A. F., und HONEYCOMBE, R. W. K., Phil. Mag. 42, 1146, 1951.
- (74) LEIBFRIED, G., Technische Mitteilungen 46, 407, 1953.
- (75) LALOEU, A., und CRUSSARD, C., Rev. Metallurgie 48, 462, 1951.
- (76) NISHIMURA, H., und TAKAMURA, J., Techn. Rep. Eng. Res. Inst. Kyoto Univ. 2, Nr. 12, 1952.
- (77) CAHN, R. W., Report Conf. Bristol, p. 136, 1948.
- (78) MOTT, N. F., Proc. Roy. Soc. A 220, 1, 1953.
- (79) BROOM, T., Advances in Physics 3, 26, 1954.
- (80) MASIMA, M., und SACHS, G., Z. Phys. 51, 321, 1928.
- (81) MASIMA, M., und SACHS, G., Z. Phys. 54, 666, 1929.
- (82) VAN BUEREN, H. G., Acta Met. 1, 464, 607, 1953.
- (83) CLAREBROUGH, L. M., HARGREAVES, M. E., und WEST, G. W., Phil. Mag. 44, 913, 1953.
- (84) STROH, A. N., Proc. Roy. Soc. A 218, 391, 1953.
- (85) KANZAKI, H., Journ. Phys. Soc. Japan 6, 456, 1951.
- (86) DROUARD, R., WASHBURN, J., PARKER, E. R., J. Metals 5, 1226, 1953.
- (87) LOUAT, N., und HATHERLEY, M., Proc. Phys. Soc. B 67, 260, 1954.
- (88) DEHLINGER, U., und GISEN, F., Phys. Z. 35 862, 1934.
- (89) CHALMERS, B., und MARTIUS, U. M., Proc. Roy. Soc. A 218, 175, 1952.
- (90) NABARRO, F. R. N., Adv. in Physics 1, 384, 1952.

#### Literatur zu Abschnitt IV

- (1) NABARRO, F. R. N., Advances in Physics 1, 271, 1953.
- (2) COTTRELL, A. H., Dislocations and Plastic Flow in Crystals, Oxford: Clarendon Press, 1953.
- (3) SEEGER, A., Z. Naturforschung 9a, 758, 856 und 870, 1954.
- (4) MOTT, N. F., Phil. Mag. 44, 742, 1953.
- (5) SUZUKI, H., Sci. Rep. RITU Tohoku Univ. 4, 455, 1952.
- (6) DIETZE, H. D., Z. Physik 132, 107, 1952.
- (7) MOTT, N. F., Phil. Mag. 43, 1151, 1952.
- (8) FISHER, J. C., HART, E. W., und PRY, R. H., Phys. Rev. 87, 958, 1952.
- (9) SEITZ, F., Advances in Physics 1, 43, 1952.
- (10) MOTT, N. F., Intern. Conf. on theor. Physics. Kyoto und Tokio, Sept. 1953.
- (11) OROWAN, E., in Dislocations in Metals, New York: AIME 1954.
- (12) THOMPSON, N., Proc. Phys. Soc. B 66, 481, 1953.
- (13) LEIBFRIED, G., und HAASEN, P., Z. Physik 137, 67, 1954.
- (14) GAY, P., HIRSCH, P. B., und KELLY, A., Acta Met. 1, 315, 1953.
- (15) HEIDENREICH, R. D., und SHOCKLEY, W., Report Bristol Conf., p. 57, 1948.
- (16) KÖHLER, J. S., in: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, New York: J. WILEY 1952.
- (17) FRIEDEL, J., Phil. Mag. 44, 444, 1953.
- (18) TAYLOR, G. I., Proc. Roy. Soc. A. 145, 362, 1934.
- (19) MOTT, N. F., Proc. Roy. Soc. A 220, 1, 1953.
- (20) WILSDORF, H., und KUHLMANN-WILSDORF, D., Z. angew. Phys. 4, 361, 409, 418, 1952.

- (21) LEIBFRIED, G., Z. Physik **127**, 580, 1950.  
HAASEN, P., und LEIBFRIED, G., Z. Metallk. **43**, 317, 1952.
- (22) KÖHLER, J. S., Phys. Rev. **86**, 52, 1952.
- (23) HAASEN, P., und LEIBFRIED, G., Nachr. Gött. Akad. Wiss. p. 31, 1954.
- (24) MOTT, N. F., Proc. Phys. Soc. B. **64**, 729, 1951.
- (25) HAASEN, P. und LEIBFRIED, G., Z. Physik **131**, 538, 1952.  
HAASEN, P., Z. Physik **136**, 26, 1953.
- (26) DIEHL, J., STAHL, H., und SEEGER, A., vorgetragen auf der Arbeitstagung des Max-Planck-Instituts für Metallforschung, Stuttgart April 1954, Veröff. demnächst.
- (27) VAN BUEREN, H. G., Acta Met. **1**, 607, 1953.

#### Anmerkungen bei der Korrektur

Zu Seite 118, Fußnote 1: Neue Messungen von F. D. ROSI (J. Metals **6**, 1009, 1954) an Ag- und Cu-Einkristallen verschiedenen Reinheitsgrades, aber ähnlicher Orientierung zeigen eine lineare Zunahme der krit. Schubspannung, verbunden mit einer Ausdehnung des „easy glide“-Bereichs, mit wachsender Verunreinigung (im Bereich von einigen  $\frac{1}{100}\%$  Zusatz).

Zu Seite 118, Fußnote 2: G. R. PIERCY (Birmingham) zeigte neuerdings, daß es nicht möglich ist, das „Überschießen“ bei 70:30-Messing durch eine Zwischenglühung nach Überschreiten der Symmetralen (100)–(111) des Orientierungsdreiecks zu unterdrücken. Das deutet nach A. SEEGER (pers. Mitteilung) darauf hin, daß nicht so sehr SUZUKISCHE Konzentrationswolken die Versetzungen des zweiten Gleitsystems behindern, als vielmehr die Schwierigkeit, relativ zahlreiche Versetzungen des Hauptgleitsystems kreuzen zu müssen, die nach Röntgenmessungen (C. S. BARRETT, in: Imperfections in Nearly Perfect Crystals, p. 97, New York 1952) bei diesem Material breite Stapelfelder enthalten. Ähnlich sollte sich das Verhalten von Kristallen aus Al mit 3,5% Cu in Lösung deuten lassen (R. W. K. HONEYCOMBE, s. die folgende Anmerkung).

Zu Seite 119, Fußnote 2: Siehe auch R. W. K. HONEYCOMBE (Birmingham-Conference 1954): Verfestigungskurven von Einkristallen aus Al mit 3,5% Cu in verschiedenen Zuständen einer Ausscheidung.

Zu Seite 119, Fußnote 3: Zur Frage „Ordnung und Verformung“ und allgemeiner der Wechselwirkung von Versetzungen mit Fremdatomen vgl. auch A. H. COTTRELL in „Relation of Properties to microstructure“, ASM-Seminar 1953.

Zu Seite 122, Fußnote 1: Wu, T. L., und SMOLUCHOWSKI, R., Phys. Rev. **78**, 468, 1950. Neuerdings berichtet T. SUZUKI (Birmingham Conference 1954), daß Cu-Einkristalle von 0,1 mm Durchmesser eine kleinere krit. Schubspannung und einen ausgedehnteren flachen Anfangsteil der Verfestigungskurve zeigen als solche von 1 mm Durchmesser.



## Über Nichtlokale Feldtheorien

Von JERZY RAYSKI

### Inhalt

I. Formfaktor-Theorie . . . . .	165
a) Frühere Entwicklungen . . . . .	165
1. Einleitende Bemerkungen über relativistische Formfaktoren; Kausalitäts- bedingung . . . . .	165
2. Ein Feldmodell und das entsprechende Modell der Partikelmechanik . . . .	166
3. Unzulänglichkeit der üblichen Quantisierungsmethode . . . . .	168
4. Eine S-Matrix-Theorie . . . . .	168
5. Konvergenzfragen . . . . .	170
6. Bemerkung zur Frage der gebundenen Zustände . . . . .	171
b) Neuere Entwicklungen . . . . .	171
1. Über eine Möglichkeit der kanonischen Quantisierung . . . . .	171
2. Eine andere quasi-kanonische Methode . . . . .	172
3. Konvergenzfragen . . . . .	175
4. Kritische Schlußbemerkungen . . . . .	176
II. Bilokale Theorie . . . . .	177
1. Einleitende Bemerkungen . . . . .	177
2. Verallgemeinerung des D'ALEMBERTSchen Operators . . . . .	178
3. Reziproke Nebenbedingungen . . . . .	179
4. Massenspektrum der Elementarteilchen . . . . .	180
5. Zusammenhang mit der Formfaktorthorie . . . . .	181

### I. Formfaktor-Theorie

#### a) Frühere Entwicklungen

1. Seit der Entdeckung, daß in der quantisierten Feldtheorie die Selbstenergie der Teilchen unendlich ist, wußte man, daß diese Schwierigkeit zu vermeiden wäre, wenn man den Teilchen eine endliche Ausdehnung zuschreiben könnte. Die Wechselwirkungsenergie der Quantenelektrodynamik (gleich dem negativen Wechselwirkungsanteil der LAGRANGE-Funktion) ist

$$H'(t) = -L'(t) = \int d^3x j_\mu(\vec{x}, t) A_\mu(\vec{x}, t), \quad (1)$$

wo  $j_\mu$  der Vierervektor der Strom- und Ladungsdichte ist

$$j_\mu(\vec{x}, t) = \frac{ie}{2} [\psi^*(\vec{x}, t) \gamma_4, \gamma_\mu \psi(\vec{x}, t)] \quad (2)$$

und  $A_\mu$  die elektromagnetischen Potentiale sind. Das Auftreten desselben Argumentes  $\vec{x}$  und  $t$  in  $j_\mu$  und  $A_\mu$  in (1) bedeutet, daß wir es hier mit einer Nahwirkung zwischen punktförmigen Feldpartikeln zu tun haben. Eine Fernwirkung zwischen den Elektronen und dem elektromagnetischen Felde kann man einführen, indem man  $j_\mu$  und  $A_\mu$  in zwei verschiedenen Punkten nimmt und mit einem Formfaktor  $F(\vec{x} - \vec{x}')$  verknüpft:

$$H'(t) = \int d^3x' \int d^3x'' F(\vec{x}' - \vec{x}'') j_\mu(\vec{x}', t) A_\mu(\vec{x}'', t). \quad (1')$$

Diese Art von Fernwirkung ist gleichbedeutend mit einer Art Struktur und endlicher Ausdehnung der Elektronen. Mit einem beschränkten Formfaktor, der nur von dem Abstand  $(\vec{x}' - \vec{x}'')$  abhängt, wird die Selbstenergie des Elektrons endlich, aber man zerstört zugleich die Lorentzinvarianz des Formalismus. Nun liegt der Gedanke nahe, die Lorentzinvarianz mit Hilfe von relativistisch invarianten Formfaktoren  $F(x'_\mu - x''_\mu)$  zu sichern, die nur von dem Viererabstand  $(x'_\mu - x''_\mu)^2$  abhängen. Diese Möglichkeit wurde zuerst von WATAGHIN (1), MARCH (2), HEISENBERG (3), MARKOV (4) u. a. diskutiert. Dabei stößt man aber auf bedeutende Schwierigkeiten. Denn erstens ist ein Formfaktor, der von der invarianten Viererlänge abhängt, konstant auf jedem Hyperboloid  $(x'_\mu - x''_\mu)^2 = \text{const.}$ , wodurch dem Elektron (oder der Fernwirkung) eine unbeschränkte Ausdehnung in Raum und Zeit, unter vollständiger Zerstörung der Kausalität, zukommen würde, und zweitens verhindert eine Abhängigkeit der LAGRANGE-Funktion von zwei

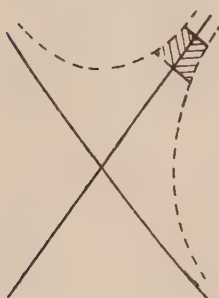


Abb. 1.

Zeitvariablen die Verwendung der üblichen kanonischen Quantisierung. Die erste der genannten Schwierigkeiten wurde von PEIERLS und MC MANUS (5) überwunden. Diese Forscher bemerkten, daß in dem Falle, daß  $F(x'_\mu)$  nur für sehr kleine  $(x'_\mu)$  von Null verschieden und eine ungerade Funktion des Argumentes  $x'_\mu$  ist, sich die Beiträge der (schraffierten) kleinen Gebiete beiderseits des Lichtkegels beinahe wegheben (Abb. 1), und zwar gilt dies um so besser, je weiter die beiden Gebiete vom Aufpunkt entfernt sind. Formfaktoren dieser Art gewährleisten also praktisch eine makroskopische Nahwirkung und Kausalität. Die Wechselwirkung zwischen zwei Punkten  $x'_\mu$  und  $x''_\mu$  ist nur dann wesentlich, wenn die Raum- und Zeitabstände  $(\vec{x}' - \vec{x}'')$  und  $(t' - t'')$  jeweils für sich klein sind. Man darf sagen, daß mit solchen Formfaktoren das Kausalitätsprinzip in Strenge gilt, nur ist die Lokalisierung der Teilchen in Raum und Zeit keine exakte (d. h. punktförmige) sondern eine schwache (verwaschene). In der zitierten Arbeit von MCMANUS wird die klassische Elektrodynamik mit Formfaktor diskutiert und gezeigt, daß die wohlbekannten Schwierigkeiten, die mit dem punktförmigen Modell geladener Teilchen zusammenhängen, alle vermieden werden können.

2. Bekanntlich sind die (linearen) Felder, die in der Quantenfeldtheorie betrachtet werden, einem System von (unendlich vielen) Oszillatoren gleichwertig. Ein reelles Feld entspricht einer Familie, ein komplexes Feld zwei

Familien von Oszillatoren. Der geläufigste Kopplungsansatz ist vom Typus eines Produktes von Feldfunktionen, das linear in den reellen und bilinear in den komplexen Feldfunktionen ist. Da wir in diesem Artikel die Aufmerksamkeit auf die leitenden Ideen, nicht aber auf Einzelheiten konzentrieren wollen, nehmen wir statt eines Feldmodelles ein entsprechendes Modell der Partikeltheorie, das nur aus je einem Oszillator jeder Art besteht. Einer komplexen Feldfunktion  $\psi(x_\mu)$  entspricht also in unserem Modell eine komplexe Koordinate  $Q(t)$ , einer reellen Feldfunktion  $\phi(x_\mu)$  entspricht eine reelle Koordinate  $q(t)$  und dem  $x_\mu$  entspricht die Zeitvariable  $t$ .

Das Integral über die LAGRANGE-Funktion (Wirkungsintegral) für gekoppelte Oszillatoren ist:

$$W = W^{(0)} + W' = \int dt L(t) = \int dt [L^{(0)}(t) + L'(t)], \quad (3)$$

$$\text{wo} \quad L^{(0)} = \dot{Q}^* \dot{Q} - M^2 Q^* Q + \frac{1}{2} (\dot{q}^2 - m^2 q^2) \quad (3')$$

$$\text{und} \quad L' = e Q^* Q q. \quad (3'')$$

Den Wechselwirkungsterm haben wir der Kopplungsart der Elektrodynamik (1) nachgebildet.  $e$  bedeutet die Kopplungskonstante. Bei Abwesenheit der Wechselwirkung ( $e = 0$ ) haben wir es mit drei unabhängigen harmonischen Oszillatoren mit den Frequenzen  $M$  und  $m$  zu tun.

Nun können wir den Übergang zur nichtlokalen Theorie nachahmen, indem wir einen Formfaktor  $F(t' - t'')$  einführen, wobei<sup>1)</sup>

$$W' = e \int dt' \int dt'' F(t' - t'') Q^*(t') Q(t') q(t''). \quad (4')$$

Im Rahmen der Mechanik der Systeme mit einer endlichen Anzahl von Freiheitsgraden entspricht dies genau dem MCMANUSSchen Ansatz  $F(x'_\mu - x''_\mu)$  für die Feldtheorie. Nun sehen wir, daß ein allgemeinerer Ansatz z. B. ist

$$W' = e \int dt' \int dt'' \int dt''' F(t' - t'', t'' - t''') Q^*(t') q(t'') Q(t'''), \quad (4'')$$

wo jede Koordinate von einer anderen Variablen abhängt. Diesem verallgemeinerten Ansatz entspricht im Rahmen der Feldtheorie ein  $F(x'_\mu - x''_\mu, x''_\mu - x'''_\mu)$  und eine Abhängigkeit der Feldfunktionen von verschiedenen Raum-Zeit-Punkten  $\psi^*(x'_\mu), \phi(x''_\mu), \psi(x'''_\mu)^2$ . Die notwendigen und hinreichenden Bedingungen, die ein verallgemeinerter (relativistischer) Formfaktor erfüllen muß, um die makroskopische Kausalität zu gewährleisten, sind in einer Arbeit von CHRÉTIEN und PEIERLS (6) angegeben. Außer der Kausalitätsbedingung muß noch eine Korrespondenzbedingung bez. der lokalen Feldtheorie erfüllt sein: es soll möglich sein in allen Formeln, die

<sup>1)</sup> Wenn Integrationsgrenzen nicht explizite angeschrieben werden, soll von  $-\infty$  bis  $+\infty$  integriert werden.

<sup>2)</sup> Auf die Elektrodynamik angewandt zerstört ein solcher Ansatz die Eichinvarianz zweiter Art, ist aber notwendig, um die Divergenzen zu vermeiden, die in den Formeln für die Vakuum polarisation auftreten.

sinnvoll in der lokalen Theorie sind, den Formfaktor durch ein Produkt von DIRACschen Deltafunktionen zu ersetzen:

$$F(x'_\mu - x''_\mu, x''_\mu - x'''_\mu) \rightarrow \delta^{(4)}(x'_\mu - x''_\mu) \delta^{(4)}(x''_\mu - x'''_\mu), \quad (5)$$

ohne dabei merkbare Fehler zu begehen.

3. Unser Modell von gekoppelten Oszillatoren mit dem Ansatz (4') oder (4'') läßt sich nicht, ebensowenig wie die entsprechenden Feldtheorien, in der üblichen Weise quantisieren. Der Grund dafür liegt darin, daß aus dem (mehrfachen) Wirkungsintegral keine eindeutige LAGRANGE-Funktion folgt: wir wissen nicht, ob  $t'$ ,  $t''$ ,  $t'''$  oder irgendeine lineare Kombination dieser Variablen als Argument der LAGRANGE-Funktion gelten soll. Ohne die LAGRANGE-Funktion kennen wir aber auch keine kanonischen Impulse und keine HAMILTON-Funktion. Die kanonische Quantisierung ist also nicht durchführbar (oder wenigstens nicht in gewöhnlicher Weise durchführbar. Vgl. dazu Abschnitt b).

Die allgemein verbreitete Meinung bezüglich dieser Schwierigkeit war die folgende: wegen der Fernwirkung und Nichtlokalisierbarkeit, die praktisch nur für ultra-mikroskopische Gebiete, prinzipiell aber für das ganze Raum-Zeitgebiet sich geltend machen, ist es nicht möglich, einen differentiellen Ausdruck für die Zustandsänderung (etwa eine zeitabhängige Schrödingergleichung) aufzustellen. Dagegen kann man aber einen integralen, das ganze Raum-Zeit-Kontinuum umfassenden Ausdruck für die Zustandsänderung von  $t = -\infty$  bis  $t = +\infty$  finden. Das bedeutet einen prinzipiellen Verzicht auf die traditionelle Quantenmechanik, die durch einen S-Matrix-Formalismus zu ersetzen ist.

4. Das Programm, eine S-Matrix für die nicht-lokalen Felder zu konstruieren, ist dem Verfasser (7) und (beinahe gleichzeitig) BLOCH (8) und KRISTENSEN u. MÖLLER (9) gelungen. Wir wollen diese Konstruktion an Hand des Oszillatorenmodells mit dem Kopplungsansatz (4'') erklären.

Die Variation der Koordinate  $\delta Q$  ergibt

$$\begin{aligned} \delta_Q W = & \int dt \left( \frac{dL^{(0)}}{dQ} - \frac{d}{dt} \frac{dL^{(0)}}{d\dot{Q}} \right) \delta Q + \left( \frac{dL^{(0)}}{d\dot{Q}} \delta Q \right)_{-\infty}^{+\infty} \\ & + e \int \int \int dt' dt'' dt''' F(t' - t'', t'' - t''') Q^*(t') q(t'') \delta Q(t'''), \end{aligned} \quad (6)$$

wo  $L^{(0)}$  durch (3') gegeben ist. Wie in einer lokalen Theorie nehmen wir an, daß die Variation  $\delta_Q W$  nur von den Variationen  $\delta Q$  in den Endpunkten des Integrationsgebietes abhängen darf (Prinzip der stationären Wirkung). Es muß also der Koeffizient von  $\delta Q(t)$  verschwinden, was die EULER-LAGRANGEsche Gleichung liefert

$$\ddot{Q}^*(t) + M^2 Q^*(t) - e \int dt' \int dt'' F(t' - t'', t'' - t) Q^*(t') q(t'') = 0. \quad (7')$$

Die Variationen  $\delta Q^*$  und  $\delta q$  liefern die weiteren EULER-LAGRANGESchen Gleichungen

$$\ddot{Q}(t) + M^2 Q(t) - e \int dt'' \int dt''' F(t - t'', t'' - t''') q(t'') Q(t''') = 0, \quad (7'')$$

$$\ddot{q}(t) + m^2 q(t) - e \int dt' \int dt''' F(t' - t, t - t''') Q^*(t') Q(t''') = 0. \quad (7''')$$

Es ist zweckmäßig, diese Integro-Differentialgleichungen durch reine Integralgleichungen zu ersetzen. Zu diesem Zweck bilden wir ein Analogon zu der wohlbekannten  $\Delta$ -Funktion von JORDAN und PAULI, welches die wechselwirkungsfreie Gleichung befriedigt

$$\left(\frac{d}{dt^2} + M^2\right) \Delta(t) = 0, \quad (8)$$

eine ungerade Funktion ist und die Eigenschaft

$$\frac{d}{dt} \Delta(t)_{[t=0]} = -1 \quad (9)$$

hat. Diese Funktion ist

$$\Delta(t) = -\frac{1}{M} \sin Mt. \quad (10)$$

Die Gleichung (7'') ist gleichwertig mit der Integralgleichung

$$Q(t) = Q^{(0)}(t) - e \int_{t_0}^t dt' \int dt'' \int dt''' \Delta(t-t') F(t'-t'', t''-t''') q(t'') Q(t'''), \quad (11)$$

wo  $Q^{(0)}$  eine Lösung der wechselwirkungsfreien Gleichung

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + M^2\right) Q^{(0)}(t) = 0 \quad (12)$$

ist. Wegen der Eigenschaften der  $\Delta$ -Funktion verschwindet das Integral in (11) zusammen mit seiner ersten Ableitung, für  $t = t_0$ , was bedeutet, daß  $Q^{(0)}$  und  $\dot{Q}^{(0)}$  die Anfangsbedingungen für  $t_0$  bestimmen. Analoge Gleichungen gelten für  $Q^*$  und  $q$ . Nun kann man die Integrationsgrenze ins Unendliche verschieben  $t_0 \rightarrow \mp \infty$ <sup>1)</sup>. Dann geht  $Q^{(0)}$  in  $Q^{(\text{in})}$  (oder in  $Q^{(\text{out})}$ ) über mit der folgenden Bedeutung:  $Q^{(\text{in})}$  (oder  $Q^{(\text{out})}$ ) ist eine Lösung der wechselwirkungsfreien Gleichung (12), die in unendlichferner Vergangenheit (oder Zukunft) mit der Lösung  $Q(t)$  asymptotisch übereinstimmt. Schreiben wir z. B. die retardierte Gleichung auf:

$$Q(t) = Q^{(\text{in})}(t) - e \int_{-\infty}^t dt' \int dt'' \int dt''' \Delta(t-t') F(t'-t'', t''-t''') q(t'') Q(t'''). \quad (13)$$

(Analoge Gleichungen gelten für  $Q^*$  und  $q$  mit den freien Termen  $Q^{*(\text{in})}$  und  $q^{(\text{in})}$ .)

Da diese  $Q^{(\text{in})}$  usw. Lösungen der wechselwirkungsfreien Gleichungen sind, liegt der Gedanke nahe, sie auf die gewöhnliche Weise zu quantisieren, d. h. durch Operatoren zu ersetzen mit den Vertauschungsrelationen<sup>2)</sup> <sup>3)</sup>

$$[Q^{(\text{in})}(t), Q^{(\text{in})*}(t')] = i\Delta(t-t'), \quad [q^{(\text{in})}(t), q^{(\text{in})}(t')] = iD(t-t'), \quad (14)$$

<sup>1)</sup> Im allgemeinen ist das nur möglich, wenn man die Wechselwirkung adiabatisch ein- oder ausschaltet.

<sup>2)</sup> Wir benutzen solche Einheiten, daß  $\hbar = 1$ ,  $c = 1$ .

<sup>3)</sup> Alle anderen Kommutatoren verschwinden.

wo  $D$  die  $\Delta$ -Funktion von JORDAN und PAULI mit der Frequenz („Masse“)  $m$  bedeutet. Die Vertauschungsregeln (14) sind den kanonischen Regeln gleichwertig (was durch Differenzieren und Gleichsetzen  $t = t'$  mit Hilfe von (9) geprüft werden kann). Die  $Q^{(\text{in})}$  usw. bestimmen die Lösungen  $Q(t)$  usw., die auch in Operatoren verwandelt werden. Diese ihrerseits bestimmen die  $Q^{(\text{out})}$  usw., welche [aus den bestimmten  $Q(t)$  usw.] aus der Gleichung

$$Q(t) = Q^{(\text{out})}(t) + e \int_{-\infty}^t dt' \int dt'' \int dt''' \Delta(t-t') F(t'-t'', t''-t''') q(t'') Q(t''') \quad (15)$$

(und aus zwei weiteren Gleichungen) sich prinzipiell bestimmen lassen. Letzten Endes sind also die  $Q^{(\text{out})}$  durch die  $Q^{(\text{in})}$  bestimmt, und auch die Vertauschungsregeln für die  $Q^{(\text{out})}$  usw. sind durch die Regeln (14) eindeutig bestimmt. Da aber die  $Q^{(\text{out})}$  usw. auch Lösungen der wechselwirkungsfreien Gleichungen (12) usw. sind, liegt die Vermutung nahe, daß sie dieselben Vertauschungsregeln (14) befriedigen:

$$[Q^{(\text{out})}(t), Q^{(\text{out})*}(t')] = i\Delta(t-t'), \quad [q^{(\text{out})}(t), q^{(\text{out})}(t')] = iD(t-t'). \quad (14')$$

Wenn diese Vermutung richtig ist, dann existiert eine unitäre Matrix  $S$ , die  $Q^{(\text{in})}$  in  $Q^{(\text{out})}$  transformiert

$$S^{-1} Q^{(\text{in})} S = Q^{(\text{out})}, \quad S^{-1} Q^{(\text{in})*} S = Q^{(\text{out})*} \\ S^{-1} q^{(\text{in})} S = q^{(\text{out})}. \quad (16)$$

Diese Matrix ist dann mit der HEISENBERG'schen  $S$ -Matrix (10) identisch und läßt sich mit Hilfe von (13), (14) und (15) explizite konstruieren (in Form einer Potenzreihenentwicklung nach der Kopplungskonstante  $e$ ). Der Verfasser (7) hat die Übereinstimmung von (14') mit (14) in der Weise gezeigt, daß er die  $S$ -Matrix explizite konstruiert<sup>1)</sup> hat und zeigen konnte, daß sie wirklich unitär ist. Einen direkten Beweis dafür, daß (14') aus (13) (14) und (15) folgt, hat ein Jahr später C. BLOCH (8) gegeben<sup>2)</sup>.

Dieselbe Methode der Konstruktion der  $S$ -Matrix war früher von YANG und FELDMAN (11) für lokale Felder vorgeschlagen worden. Während aber für lokale Theorien das nur eine Alternative mehr ist (man kann die  $S$ -Matrix auch aus der Schrödingergleichung berechnen), ist für nichtlokale Felder (wo keine Schrödingergleichung existiert) das der einzige gangbare Weg zur Konstruktion der  $S$ -Matrix.

5. Einfache Regeln lassen sich formulieren für eine direkte Übertragung der  $S$ -Matrix einer lokalen Theorie auf die entsprechende nichtlokale Form. Wie in einer jeden  $S$ -Matrix-Theorie gibt es auch hier Größen, die bei der Streuung konstant bleiben (Impuls, Drehimpuls, kinetische Energie und Ladung). Darüber hinaus konnte man zeigen, daß viele von den bekannten Divergenzen der lokalen Theorie verschwinden (dank des Formfaktors). Z. B. weisen die Selbstenergie der Teilchen und die Vakuumpolarisationseffekte (in der Näherung  $e^2$ ) keine Unendlichkeiten mehr auf. Dadurch werden auch alle strahlungs-

<sup>1)</sup> Nur bis zur zweiten Näherung  $e^2$ .

<sup>2)</sup> Weitere Diskussion zu diesem Problem ist zu finden bei C. HAYASHI (19), insbesondere S. 544.

theoretischen Korrekturen  $(n+2)$ -ter Ordnung für Prozesse  $n$ -ter Ordnung mit keinen neuen Divergenzen behaftet. Eine allgemeine Konvergenz konnte aber nicht gesichert werden. C. BLOCH hat einen Beweis dafür gegeben, daß — um in jeder Näherung nur endliche Resultate zu erhalten — man einen Formfaktor verwenden muß, dessen Fouriertransformierte  $F(p_\mu - k_\mu, k_\mu - q_\mu)$  für raumartige Vektoren  $p_\mu, k_\mu, q_\mu$  verschwindet (PAULI) (12). Solche Formfaktoren stehen aber in Widerspruch zum Postulat der makroskopischen Kausalität.

Eine besondere Schwierigkeit bietet das Element  $\langle 0 | S | 0 \rangle$ , d. h. die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß ein Vakuumzustand in unendlich ferner Vergangenheit in einen Vakuumzustand in unendlich ferner Zukunft übergeht. Der Verfasser hat gezeigt (13), daß dieses Element unendlich ist mit jedem relativistisch invarianten Formfaktor (und zwar schon in der niedrigsten Ordnung  $e^2$ ).

Diese Resultate beweisen, daß, obwohl ein gewisser Fortschritt in der Konvergenzfrage durch die nichtlokale  $S$ -Matrix Theorie erzielt wurde, die  $S$ -Matrix jedoch sicher keine analytische Funktion der Kopplungskonstanten  $e$  für  $e \rightarrow 0$  ist.

6. Eine weitere von ZIMMERMANN (14) u. a. diskutierte Schwierigkeit ist die, daß die YANG-FELDMANSche Methode, als eine Quantisierungsmethode betrachtet, nicht vollständig ist. Im Fall gebundener Zustände sind nicht die inhomogenen Integralgleichungen vom Typus (13) oder (15), sondern die homogenen Integralgleichungen (ohne  $Q^{(in)}$  oder  $Q^{(out)}$ ) lösbar. Da die Quantisierung an die  $Q^{(in)}$  und  $Q^{(out)}$  anknüpfte, werden gebundene Zustände durch die Methode nicht erfaßt.

## b) Die neueren Entwicklungen

In der letzten Zeit sind neue Arbeiten erschienen, die nach einer an physikalischem Inhalt reicheren Formulierung der Theorie streben. Nach diesen Arbeiten sollte es möglich sein einen Zustand zu irgendeinem Zeitpunkt  $t$  zu definieren, und Übergänge zwischen zwei Zuständen zu  $t_1$  und  $t_2$  zu betrachten (also nicht nur für  $t_1 \rightarrow -\infty$  und  $t_2 \rightarrow +\infty$ , wie es in einer reinen  $S$ -Matrix Theorie der Fall war). Die von verschiedenen Autoren verwendeten Methoden sind aber sehr verschieden.

1. Unabhängig voneinander haben RZEWUSKI (15), PAULI (12), ONO (16) u. a. gefunden, daß (außer den Streuungskonstanten) auch wirkliche Bewegungskonstanten existieren. Es existiert insbesondere eine konstante Energie. Für unser Modell ist sie

$$\begin{aligned}
 H(t) = & \dot{Q}^* \dot{Q} + M^2 Q^* Q + \frac{1}{2} \dot{q} \dot{q} + \frac{m^2}{2} q q \\
 & - e \int dt' \int dt'' F(t' - t, t - t'') Q^*(t') q(t) Q(t'') \\
 & + \frac{e}{2} \iiint dt' dt'' dt''' F(t' - t'', t'' - t''')
 \end{aligned}$$

$$\left[ \frac{\partial Q^*(t')}{\partial t'} q(t'') Q(t''') [\varepsilon(t' - t) - \varepsilon(t'' - t)] + Q^*(t') q(t'') \frac{\partial Q(t''')}{\partial t'''} \right. \\ \left. [\varepsilon(t''' - t) - \varepsilon(t'' - t)] \right], \quad (17)$$

$$\text{wo} \quad \varepsilon(t) = \pm 1 \quad \text{für} \quad t \gtrless 0. \quad (18)$$

Die Konstanz von (17) ist durch Differentiation nach  $t$  leicht zu beweisen mit Hilfe von (7) und der Formel

$$\frac{d}{dt} \varepsilon(t) = 2 \delta(t). \quad (19)$$

Beim Grenzübergang zur lokalen Theorie artet der Formfaktor in ein Produkt von  $\delta$ -Funktionen:  $\delta(t' - t'') \delta(t'' - t''')$  aus. Dann verschwinden die letzten Terme mit den  $\varepsilon$ -Funktionen, während der vorletzte Term in (17) übergeht in

$$-e Q^*(t) q(t) Q(t), \quad (20)$$

so daß die Korrespondenz mit der lokalen Theorie gesichert ist.

Da es eine konstante Energie gibt, darf man hoffen, daß auch kanonische Koordinaten und Impulse konstruiert werden können. PAULI hat gezeigt, daß im klassischen (nichtquantisierten) Fall solche kanonischen Variablen existieren. Es sind bestimmte Funktionale der ursprünglichen Koordinaten  $Q^*$ ,  $Q$ ,  $q$  und ihrer Zeitableitungen. Die Durchführung einer kanonischen Quantisierung ist allerdings nur in erster Näherung in der Kopplungskonstante gelungen. Man weiß bis jetzt noch nicht, ob die kanonische Quantisierung in aller Strenge durchführbar ist.

2. Es existiert dagegen eine andere Formulierung (17) der nichtlokalen Theorien, in der eine quasi-kanonische Quantisierung vollständig durchgeführt worden ist. Wir wollen die Grundideen dieser Theorie an Hand des Oszillatorenmodelles erklären.

Den Ausgangspunkt für diese Theorie bildet wieder das Wirkungsintegral, welches jedoch an die Problemstellung von vornherein anzupassen ist. Das geläufigste Problem ist: der Anfangszustand sei für  $t_1$  bestimmt, wir fragen nach dem späteren Zustand zur Zeit  $t_2$ . Dieser Fragestellung entspricht ein Wirkungsintegral mit den Integrationsgrenzen  $t_1$  und  $t_2$ <sup>1)</sup>

$$\bullet \quad W_{12} = \int_{t_1}^{t_2} dt \left( \dot{Q}^* \dot{Q} - M^2 Q^* Q + \frac{1}{2} \dot{q}^2 - \frac{m^2}{2} q^2 \right) \\ + e \int_{t_1}^{t_2} dt' \int_{t_1}^{t_2} dt'' \int_{t_1}^{t_2} dt''' F(t', t'', t''') Q^*(t') q(t'') Q(t'''). \quad (21)$$

Es ist also ein Wirkungsintegral für ein Gebiet, bei dem das System isoliert von den Meßapparaten ist. Betrachten wir die Variation  $\delta W_{12}$ , die durch die

<sup>1)</sup> Der Formfaktor  $F$  darf auch von den Integrationsgrenzen abhängen.

Variationen der Koordinaten  $\delta Q$ ,  $\delta Q^*$ ,  $\delta q$  hervorgerufen wird. Insbesondere bekommt man für  $\delta Q = \delta q = 0$  und beliebiges  $\delta Q^*$

$$\begin{aligned} \delta_{Q^*} W_{12} = & \int_{t_1}^{t_2} dt (-\ddot{Q} - M^2 Q) \delta Q^* \\ & + \dot{Q} \delta Q^* \Big|_{t_1}^{t_2} + e \int_{t_1}^{t_2} dt' \int_{t_1}^{t_2} dt'' \int_{t_1}^{t_2} dt''' F(t', t'', t''') q(t'') Q(t''') \delta Q^*(t'). \end{aligned} \quad (22)$$

Wegen des Postulates der stationären Wirkung darf die Variation nur von den Werten  $\delta Q^*(t_1)$  und  $\delta Q^*(t_2)$  abhängen, was eine EULER-LAGRANGESche Gleichung liefert

$$\ddot{Q}(t) + M^2 Q(t) = e \int_{t_1}^{t_2} dt' \int_{t_1}^{t_2} dt'' F(t, t', t'') q(t'') Q(t''), \quad (23)$$

wobei die Variation (22) sich auf

$$\delta_{Q^*} W_{12} = \dot{Q} \delta Q^* \Big|_{t_1}^{t_2} \quad (24)$$

reduziert. Entsprechende Variationen  $\delta Q$  und  $\delta q$  liefern weitere zwei EULER-LAGRANGESche Gleichungen, und die Variation des Wirkungsintegrals wird im allgemeinen

$$\delta W_{12} = (\dot{Q} \delta Q^* + \dot{Q}^* \delta Q + \dot{q} \delta q) \Big|_{t_1}^{t_2}. \quad (25)$$

Wir sehen aus (23), daß die EULER-LAGRANGESchen Gleichungen, also auch ihre Lösungen, von den Integrationsgrenzen abhängig sind

$$Q = Q(t, t_1, t_2), \quad (26)$$

was die nicht-lokale Theorie von der lokalen scharf unterscheidet. Allerdings ist diese Abhängigkeit nur für sehr kleine  $|t - t_1|$  oder  $|t - t_2|$  von Bedeutung.

Der Umstand, daß die Variation des Wirkungsintegrals die Form einer Differenz (25) hat, ist entscheidend für eine quasi-kanonische Quantisierung. Wir definieren die kanonisch konjugierten Impulse als die Koeffizienten von (25)

$$P = \dot{Q}^*, \quad P^* = \dot{Q}, \quad p = \dot{q} \quad (27)$$

für  $t = t_1$  und  $t = t_2$ . Neben  $W_{12}$  führen wir noch ein anderes Wirkungsintegral

$$\bar{W}_{12} = W_{12} - \int_{t_1}^{t_2} dt (PQ + P^*Q^* + pq) \quad (28)$$

ein, welches dieselben EULER-LAGRANGESchen Gleichungen liefert. Dann wird

$$\delta_Q \bar{W}_{12} = [P \delta Q - \delta(PQ)] \Big|_{t_1}^{t_2} = -Q \delta P \Big|_{t_1}^{t_2} \quad (29)$$

was auch als eine Variation des ursprünglichen  $W_{12}$  betrachtet werden darf, wenn jetzt  $P$  statt  $Q$  als eine unabhängige Variable gilt

$$\delta_Q \overline{W}_{12} = -Q \delta P \Big|_{t_1}^{t_2} = \delta_P W_{12}. \quad (30)$$

Die Äquivalenz von (30) und (24) bedeutet, daß  $Q \rightarrow P$ ,  $P \rightarrow -Q$  eine kanonische Transformation ist.

Nach diesen Vorbereitungen können wir zur Quantisierung übergehen. Wir führen zwei Formeln ein, die aus dem DIRACschen abstrakten Formalismus, der Algebra der Bra- und Ketvektoren folgen

$$\delta G = i [F, G] \quad (31)$$

$$\delta \langle \alpha' | \beta' \rangle = i \langle \alpha' | F_\alpha - F_\beta | \beta' \rangle. \quad (32)$$

Hier bedeutet  $F$  einen infinitesimalen hermiteschen Operator, der eine Änderung der Darstellung verursacht, insbesondere bewirkt  $F_\alpha$  eine Änderung des Systems von Vektoren der Basis  $|\alpha'\rangle$ ; entsprechendes gilt für  $F_\beta$  und  $|\beta'\rangle$ .  $G$  ist ein beliebiger Operator<sup>1)</sup>. Nun ist  $Q \rightarrow Q + \delta Q$  (wo  $\delta Q$  eine c-Zahl ist) einer Änderung der Basis gleichwertig, während (24) oder (30) die Form einer Differenz, genau wie (32) hat. Wir sind also berechtigt, eine Brücke zwischen dem abstrakten Formalismus und unserem Modell zu schlagen, indem wir postulieren:

$$P(t_1) \delta Q(t_1) = a F_1, \quad P(t_2) \delta Q(t_2) = a F_2, \quad (33)$$

wo  $a$  ein Proportionalitätsfaktor ist. Wir nehmen also an, daß die beiden Teile des Ausdruckes  $\delta_Q W_{12}$  infinitesimale hermitesche Operatoren bedeuten, die eine Änderung der Darstellung (gleichwertig mit  $Q \rightarrow Q + \delta Q$ ) bewirken.

Die Vertauschungsregeln zwischen den Koordinaten können jetzt leicht aus (31) abgeleitet werden. Nehmen wir z. B.  $G = Q$ , dann gilt:

$$\delta Q(t_1) = \frac{i}{a} [P(t_1) \delta Q(t_1), Q(t_1)] = \frac{i}{a} [P(t_1), Q(t_1)] \delta Q(t_1) \quad (34)$$

mit einem beliebigen  $\delta Q(t_1)$ , also

$$[P(t_1), Q(t_1)] = -ia. \quad (35)$$

Das ist aber die kanonische Vertauschungsregel, wenn der Proportionalitätsfaktor  $a = 1$  angenommen wird. Dasselbe gilt auch für  $t_2$ . Nehmen wir weiter  $G = q$ , dann ist

$$\delta q(t_1) = \frac{i}{a} [P(t_1), q(t_1)] \delta Q(t_1). \quad (36)$$

Wegen der Unabhängigkeit der beiden Variationen muß der Kommutator in (36) verschwinden

$$[P(t_1), q(t_1)] = 0. \quad (37)$$

<sup>1)</sup> Der Beweis der Formeln (31) und (32) ist im Anhang gegeben.

Dasselbe gilt für  $t_2$ . Weitere Vertauschungsregeln folgen aus (31) mit  $G = Q$ ,  $Q^*$ ,  $P^*$ ,  $p$  oder mit

$$F = -Q\delta P, \quad F = P^*\delta Q^*, \quad F = -Q^*\delta P^*, \quad F = p\delta q, \quad F = -q\delta p. \quad (38)$$

Alle diese Ansätze stehen im Einklang miteinander und ergeben die gewöhnlichen kanonischen Vertauschungsregeln. Diese Methode der Quantisierung läßt sich auf die Feldtheorie übertragen.

Die oben skizzierte Methode war im Rahmen der lokalen Theorie schon früher bekannt (18). Der einzige, aber wichtige Unterschied liegt darin, daß für eine lokale Theorie dieselben Vertauschungsregeln für jeden Zeitpunkt  $t$  gelten, während in der nichtlokalen Theorie (für ein gegebenes  $W_{12}$ ) die kanonischen Vertauschungsregeln nur für die Endpunkte  $t_1$  und  $t_2$  gelten, wo definitionsgemäß eine Wechselwirkung mit Meßanordnungen stattfindet. Eine Verschiebung von  $t_2$  (oder  $t_1$ ) zieht auch eine Änderung der EULER-LAGRANGESchen Gleichungen nach sich, was aus (23) ersichtlich ist. Im Gegensatz zu der lokalen Theorie gibt es hier keine Additivität  $W_{12} \neq W_{13} + W_{31}$  (wo  $t_3$  ein Zeitpunkt zwischen  $t_1$  und  $t_2$  ist), so daß es auch unmöglich ist, das Gebiet in unendlich kleine Teilgebiete der Länge  $dt$  zu unterteilen, um zu einer differentiellen Beschreibung der Zustandsänderung überzugehen. Eine Schrödingergleichung existiert im Rahmen dieser Theorie nicht. Statt dessen gibt es eine integrale Form der Beschreibung der Zustandsänderung zwischen zwei beliebigen  $t_1$  und  $t_2$ . Da die Vertauschungsregeln für  $t_2$  dieselben sind wie für  $t_1$ , gibt es eine unitäre Matrix  $U_{12}$ , welche die Koordinaten zum Zeitpunkt  $t_1$  in die Koordinaten zum Zeitpunkt  $t_2$  transformieren

$$Q(t_2) = U_{12}^{-1} Q(t_1) U_{12}, \quad Q^*(t_2) = U_{12}^{-1} Q^*(t_1) U_{12}, \quad q(t_2) = U_{12}^{-1} q(t_1) U_{12}. \quad (39)$$

Die Elemente der unitären Matrix  $U_{12}$  bedeuten die Wahrscheinlichkeitsamplituden für Übergänge zwischen zwei Zuständen zur Zeit  $t_1$  und  $t_2$ . Die Matrix  $U_{12}$  läßt sich in Form einer Potenzreihe der Kopplungskonstante schrittweise berechnen. Die im ersten Abschnitt besprochene  $S$ -Matrix entsteht aus  $U_{12}$  durch einen Grenzübergang  $t_1 \rightarrow -\infty$ ,  $t_2 \rightarrow +\infty$  dann und nur dann, wenn dieser Grenzübergang mathematisch zulässig ist. Das ist im allgemeinen aber nicht der Fall.

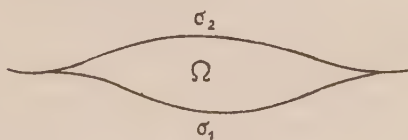


Abb. 2.

3. Die oben skizzierte Quantisierungsmethode läßt sich in der Feldtheorie nachahmen. Um eine evident lorentzinvariante Matrix  $U$  zu bekommen, kann man die Integrationsgrenzen  $t_1$ ,  $t_2$  durch zwei Hyperflächen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  mit einer zeitartigen Normalenrichtung ersetzen.

Insbesondere kann man diese Hyperflächen so legen, daß sie ein endliches Gebiet  $\Omega$  einschließen (Abb. 2). Die Verwendung eines endlichen Gebietes ändert grundsätzlich die Situation in der Konvergenzfrage. Man kann zeigen, daß in diesem Falle jede Näherung der Störungsrechnung endlich ist, wenn nur der Formfaktor beschränkt ist. Insbesondere haben wir im Abschnitt  $\alpha$  erwähnt, daß in der  $S$ -Matrix-Theorie die Wahrscheinlichkeit, daß

ein Vakuum in ein Vakuum übergeht, unendlich ist (schon in der Näherung  $e^2$ ) für jeden relativistischen Formfaktor. Jetzt aber, wo wir uns auf ein endliches Gebiet beschränken, ist diese Wahrscheinlichkeit endlich (13), wenn nur der Formfaktor beschränkt ist<sup>1)</sup>.

Diese Resultate beweisen, daß ein unendliches Gebiet, das in der  $S$ -Matrix-Theorie verwendet wird, „an sich“ eine Quelle von Konvergenzschwierigkeiten bedeutet. Dies ist nicht verwunderlich, weil ein unendliches Gebiet einen singulären Fall beschreibt. Ein Grenzübergang von einem endlichen zum unendlichen Gebiet ist nicht immer durchführbar. Einen regulären Fall bildet nur eine Feldtheorie in einem endlichen Raum-Zeit-Gebiet und mit beschränkten Formfaktoren.

4. Die bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, daß eine reine  $S$ -Matrix-Theorie sicher unbefriedigend ist. Die neuesten Entwicklungen berechtigen aber den Schluß zu ziehen, daß es auch in einer nichtlokalen Formfaktortheorie möglich ist, von Zuständen im Endlichen zu sprechen. Die sehr interessante Möglichkeit einer kanonischen Theorie mit einer HAMILTON-Funktion ist noch nicht genügend ausgearbeitet<sup>2)</sup>, dagegen ist ein anderer quasikanonischer Formalismus formuliert worden und es scheint, daß er widerspruchsfrei ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die beiden Theorien nur für ultramikroskopische Gebiete verschieden sind und die Resultate der beiden für makroskopische Raum-Zeit-Gebiete asymptotisch übereinstimmen werden.

Es bleiben natürlich noch viele Fragen bezüglich der Interpretation des Formalismus unbeantwortet. Zum Beispiel mag es zweifelhaft erscheinen, was eine momentane Messung zur Zeit  $t_1$  oder  $t_2$  im Rahmen einer nichtlokalen Theorie bedeutet. Der Verfasser ist der Meinung, daß es hier keinen Widerspruch gibt. Die ultramikroskopische Nichtlokalisierbarkeit betrifft nur die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Teilen (Komponenten) des zu messenden Feldsystems, nicht aber die Wechselwirkung mit den Meßanordnungen. Diese sind sowieso klassisch und makroskopisch zu behandeln. Sollten auch die Meßanordnungen nichtlokal wirken, dann hätte es keinen Sinn, eine Punktgeometrie mit Metrik (den LORENTZschen Raum) zu verwenden, wie es in jeder bisherigen Formfaktortheorie üblich ist. Solange wir eine gewöhnliche metrische Geometrie benutzen, soll das auch bedeuten, daß Punktmessungen prinzipiell durchführbar sind.

Es wurde erwähnt, daß die Formfaktortheorie (auf ein endliches Gebiet angewandt) Unendlichkeiten in jeder einzelnen Näherung der Störungsrechnung vermeidet. Man weiß aber bis jetzt noch nicht, ob die ganze Reihe der Näherungen (eine Potenzreihe der Kopplungskonstante) konvergiert. Die Konvergenz der Reihe ist (13, 17) nur in einem vereinfachten Fall bewiesen, wo eines der beiden gekoppelten Felder ein äußeres (gegebenes) Feld ist.

Einen prinzipiellen Mangel der bisherigen Formfaktortheorie bedeutet der Umstand, daß der Formfaktor unbestimmt ist. Die Forderungen der Inva-

<sup>1)</sup> Zum Beweis ist es vorteilhaft, die  $x$ -Raumdarstellung der  $\Delta$ -artigen Funktionen statt der Fourierdarstellung zu verwenden.

<sup>2)</sup> Nach Abschluß dieses Berichtes hat der Verfasser eine neue Arbeit von HAYASHI (19) gesehen, wo die kanonische Theorie weiter entwickelt ist.

rianz, der makroskopischen Kausalität, der Korrespondenz und der Konvergenz genügen nicht, um den Formfaktor (also die Mikrostruktur der Wechselwirkung) eindeutig zu bestimmen. Um die Konvergenz zu sichern, muß ein Formfaktor so beschaffen sein, daß er die Wahrscheinlichkeiten der energiereichen Prozesse genügend stark verringert. Es sollte also möglich sein, den Formfaktor experimentell zu bestimmen aus Zusammenstößen sehr schneller Teilchen. Erfahrungsgemäß kommen aber bei Zusammenstößen von Teilchen großer Energie neuartige Prozesse vor. Es entstehen nämlich neue schwerere Teilchen kurzer Lebensdauer. Wir sehen also, daß das Problem der Bestimmung der Formfaktoren, also das Problem der Struktur der Wechselwirkung (oder der Elementarteilchen selbst), aufs engste mit dem Rätsel der unstabilen schweren Teilchen verknüpft sein muß. Wahrscheinlich können die beiden Probleme nur gemeinsam gelöst werden. Deswegen wenden wir uns jetzt einer anderen Art von nichtlokalen Theorien zu, die eine Hoffnung auf die Lösung des Problems der Existenz von schweren, unstabilen Teilchen darbietet.

## II. Bilokale Theorie

1. Im Jahre 1950 hat YUKAWA (20) eine weitgehende Verallgemeinerung der Feldtheorie vorgeschlagen. Statt, wie bisher, die Feldvariable  $\psi$  als Funktion des Raum-Zeit-Punktes  $x_\mu$  ( $\mu = 1, \dots, 4$ ) zu betrachten,

$$\psi = \psi(x_\mu) \quad (1)$$

nimmt YUKAWA an, daß jede Feldvariable von zwei Raum-Zeit-Punkten  $x'_\mu, x''_\nu$  abhängig ist

$$\psi = \psi(x'_\mu, x''_\nu). \quad (2)$$

$\psi$  ist dann also keine lokale mehr, sondern eine bilokale Funktion. Um eine Interpretation zu erleichtern, führt YUKAWA neue Variablen ein

$$x_\mu = \frac{1}{2} (x'_\mu + x''_\nu), \quad r_\mu = x'_\mu - x''_\nu. \quad (3)$$

Man kann also auch schreiben

$$\psi = \psi(x_\mu, r_\nu), \quad (4)$$

wo die neuen  $x_\mu$ -Koordinaten dieselbe Rolle wie die ursprünglichen „lokalen“ Koordinaten in (1) spielen (und einigermaßen als Schwerpunktskoordinaten der Teilchen gelten können), während die neuen Koordinaten  $r_\mu$  (die Relativkoordinaten) zur Beschreibung einer inneren Struktur der Teilchen dienen sollen.

Für die entsprechenden Ableitungen führen wir die folgenden Bezeichnungen ein

$$p_\mu = -i \frac{\partial}{\partial x_\mu}, \quad k_\mu = -i \frac{\partial}{\partial r_\mu}. \quad (5)$$

Man sieht leicht, daß im Rahmen einer bilokalen Feldtheorie allerlei Möglichkeiten für eine Verallgemeinerung der SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung

vorliegen. Wenn wir uns von vornherein auf zweite Ableitungen beschränken, dann ist die allgemeinste lorentzinvariante Form der (wechselwirkungs-freien) Gleichung

$$(-p_\mu p_\mu + A_\mu k_\mu + B_{\mu\nu} k_\mu k_\nu + C_\mu p_\mu + D_{\mu\nu} p_\mu k_\nu + E) \psi(x, r) = 0, \quad (6)$$

wo  $A$  bis  $E$  noch von den  $r_\mu$  abhängen können<sup>1)</sup>. Die  $x_\mu$  können dagegen in (6) nicht vorkommen, weil die Gleichung Translationen gegenüber invariant sein muß. In zwei aufeinander folgenden Noten (21) diskutiert YUKAWA beispielsweise den Fall  $C_\mu = D_{\mu\nu} = 0$ . In diesem Falle kann man die Relativkoordinaten von den Schwerpunktskoordinaten abseparieren

$$\psi(x, r) = u(x) \chi(r), \quad (7)$$

$$\text{wobei} \quad (p_\mu p_\mu + m^2) u(x) = 0 \quad (6')$$

$$\text{und} \quad (A_\mu k_\mu + B_{\mu\nu} k_\mu k_\nu + E + m^2) \chi(r) = 0. \quad (6'')$$

Es ist ersichtlich, daß die Separationskonstante  $m^2$  die Rolle des Quadrates einer Masse spielt. Die Gleichung (6'') sagt aber aus, daß  $m^2$  im allgemeinen kein beliebiger Parameter ist, sondern ein Eigenwert der Gleichung (6'') sein muß. Schon dieses einfache Beispiel zeigt, daß die bilokale Feldtheorie auf eine Quantisierung der Masse führt. Wir stehen also einem großen Problem gegenüber: Lassen sich die vielen Möglichkeiten einer verallgemeinerten Wellengleichung so einengen, daß ein eindeutiges und sinnvolles, der Wirklichkeit entsprechendes Massenspektrum der Elementarpartikeln abgeleitet werden kann? Einen Versuch (22) in dieser Richtung wollen wir jetzt besprechen.

2. Der D'ALEMBERTSche Operator  $\square = \frac{\partial^2}{\partial x_\mu^2}$  spielt eine wichtige Rolle in der Quantentheorie der Wellenfelder. Deswegen fragen wir zuerst nach einer Verallgemeinerung dieses Operators für die bilokale Theorie. Es gibt zwei solche Operatoren, die symmetrisch in beiden Koordinaten  $x'_\mu$  und  $x''_\mu$  sind, nämlich

$$2 \left( \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \frac{\partial}{\partial x'_\mu} + \frac{\partial}{\partial x''_\mu} \frac{\partial}{\partial x''_\mu} \right) \quad \text{und} \quad 4 \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \frac{\partial}{\partial x''_\mu} \quad (8)$$

oder auch eine lineare Kombination der beiden

$$2 c_1 \left( \frac{\partial^2}{\partial x'^2_\mu} + \frac{\partial^2}{\partial x''^2_\mu} \right) + 4 c_2 \frac{\partial}{\partial x'_\mu} \frac{\partial}{\partial x''_\mu} \quad (9)$$

mit  $c_1 + c_2 = 1$ . Führen wir also eine einzige Konstante  $C$  ein

$$c_1 = \frac{1+C}{2}, \quad c_2 = \frac{1-C}{2}, \quad (10)$$

<sup>1)</sup> Zum Beispiel  $A_\mu = a r_\mu$ ,  $B_{\mu\nu} = b r_\mu r_\nu$ , wo  $a$  und  $b$  Funktionen der Invariante  $r^2_\mu$  sein können.

dann läßt sich (9) auch wie folgt schreiben

$$\boxed{\square} \stackrel{\text{def}}{=} \left( \frac{\partial}{\partial x'_\mu} + \frac{\partial}{\partial x''_\mu} \right)^2 + C \left( \frac{\partial}{\partial x'_\mu} - \frac{\partial}{\partial x''_\mu} \right)^2. \quad (11)$$

Wir glauben, daß (11), mit einem dimensionslosen, noch willkürlichen  $C$ , die richtige Verallgemeinerung des D'ALEMBERTSchen Operators ist. Mit Hilfe der YUKAWAschen Variablen (3) kann man (11) auch so schreiben

$$\boxed{\square} = \frac{\partial^2}{\partial x_\mu^2} + 4C \frac{\partial^2}{\partial r_\mu^2} = -p_\mu^2 - 4Ck_\mu^2. \quad (11')$$

Nun liegt der Gedanke nahe, eine verallgemeinerte SCHRÖDINGER-GORDON-Gleichung

$$(\boxed{\square} - \kappa^2) \psi = 0 \quad (12)$$

zu versuchen, wo

$$4ck_\mu^2 + \kappa^2 = m^2 \quad (13)$$

die Rolle eines Massenoperators spielt. Auf eine so einfache Weise werden wir aber nicht zum Ziele kommen können. Der Grund für die Mißerfolge liegt einfach darin, daß der Operator  $k_\mu^2$  ein kontinuierliches Spektrum besitzt. Wir glauben, daß die soeben besprochene verallgemeinerte Wellengleichung grundsätzlich doch richtig ist, aber der Formalismus ist noch zu weit gefaßt und muß durch passende Nebenbedingungen etwas eingeeengt werden.

3. In der bilokalen Theorie haben wir es mit einem achtdimensionalen Raume der Variablen  $x_\mu$  und  $r_\mu$  zu tun. Dieser Raum scheint etwas zu weit gefaßt, so daß man versuchen muß, diesen Raum durch Nebenbedingungen einzuengen. Die durch Nebenbedingungen eingeführten Zwangskräfte müssen natürlich den Invarianzforderungen genügen. Nun ist unser Raum nicht nur lorentz-invariant. Eine etwas mehr abstrakte Art der Beschreibung dieses Raumes<sup>1)</sup>, auf die wir hier nicht eingehen wollen, zeigt, daß dieser Raum der BORNschen Reziprozitätstransformation (23) gegenüber invariant ist. In den YUKAWAschen Bezeichnungen lautet die BORNsche Transformation

$$\lambda^{-1}r_\mu \rightarrow \lambda p_\mu, \quad \lambda p_\mu \rightarrow -\lambda^{-1}r_\mu, \quad (14)$$

wo  $\lambda$  eine Konstante von der Dimension einer Länge ist. Wir nehmen an, daß die Nebenbedingungen invariant gegenüber (14) sein müssen. Diese Eigenschaft besitzen die folgenden Nebenbedingungen (24)

$$r_\mu p_\mu \psi = 0, \quad (\lambda^{-2}r_\mu^2 + \lambda^2 p_\mu^2) \psi = 0. \quad (15)$$

Die Bedeutung der Bedingungen (15) wird besonders übersichtlich für ein ruhendes Teilchen (d. h. für eine Funktion  $\psi_{(R)}$  die eine Eigenlösung der Operatoren  $p_\mu$  zu den Eigenwerten  $p'_1 = p'_2 = p'_3 = 0$  und  $p'_4 = im$  ist). In diesem Falle reduzieren sich die Nebenbedingungen auf

$$imr_4 \psi_{(R)} = 0, \quad (\lambda^{-2}r_\mu^2 - \lambda^2 m^2) \psi_{(R)} = 0. \quad (16)$$

<sup>1)</sup> Mit Hilfe von Lage- und Verrückungsoperatoren  $x_\mu, d_\mu$ .

Die erste Bedingung sagt aus, daß die Wellenfunktion für alle Werte  $r_\mu$  identisch Null sein muß mit Ausnahme von  $r_4 = 0$  ( $\vec{r}$  beliebig). Die zweite Bedingung bedeutet dann, daß die Wellenfunktion für alle Werte  $\vec{r}$  mit Ausnahme von  $r^2 = \lambda^4 m^2$  verschwindet. Zwei von den acht Variablen ( $r_4$  und  $r = |\vec{r}|$ ) werden also eliminiert, und die (einem ruhenden Teilchen entsprechende) Wellenfunktion hängt, außer von  $x_\mu$ , nur noch von den Winkelkoordinaten  $\vartheta$ ,  $\psi$  ab. Man darf also sagen, daß das Teilchen durch eine Kugeloberfläche mit dem Radius  $r = \lambda^2 m$  repräsentiert ist. Entsprechendes gilt auch für bewegte Teilchen.

4. Unsere verallgemeinerte Wellengleichung (12) steht mit den Nebenbedingungen noch im Widerspruch: es kommen dort die Verrückungen  $k_4$  und  $k_r$  vor, die den Nebenbedingungen widersprechen und eliminiert werden müssen. Die relativistische Verallgemeinerung von  $k_4^2$  ist

$$\frac{1}{r_e^2} (p_\nu k_\nu)^2 = -\frac{1}{m^2} (p_\nu k_\nu)^2 = -\frac{\lambda^4}{r^2} (p_\nu k_\nu)^2 = -\frac{\lambda^4}{r_e^2} (p_\nu k_\nu)^2, \quad (17)$$

wo von der zweiten Nebenbedingung ( $r = \lambda^2 m$ ) und von der ersten ( $r_4 = 0$ ) Gebrauch gemacht worden ist. Die relativistische Verallgemeinerung von

$$\begin{aligned} k_r^2 &= -\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) = -\left(\frac{r_i r_j}{r^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \frac{\partial}{\partial r_j} + 2 \frac{r_i}{r^2} \frac{\partial}{\partial r_i}\right) \\ &= \frac{r_i r_j}{r^2} k_i k_j - 2 i \frac{r_i}{r^2} k_i \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{ist}^1) \quad \frac{1}{r_e^2} (r_\mu r_\nu k_\mu k_\nu - 2 i r_\mu k_\mu), \quad (19)$$

wo von der ersten Nebenbedingung Gebrauch gemacht worden ist. Die beiden Glieder (17) und (19) müssen aus der Gleichung (12) ausscheiden, so daß die endgültige Form der Wellengleichung (12) ist

$$\left\{ -p_\mu^2 - \kappa^2 - 4 C \left[ k_\mu^2 + \frac{1}{r_e^2} (\lambda^4 (p_\mu k_\mu)^2 - r_\mu r_\nu k_\mu k_\nu + 2 i r_\mu k_\mu) \right] \right\} \psi(x, r) = 0. \quad (20)$$

Die in (20) vorkommenden zusätzlichen Glieder können als von den Bindungen herrührende Zwangskräfte interpretiert werden.

Für ein ruhendes Teilchen  $\psi_{(R)}$  reduziert sich (20) auf

$$\left[ m^2 - \kappa^2 - 4 C \left( k_\mu^2 - k_i^2 + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] \psi_{(R)} = 0 \quad (20')$$

$$\text{oder} \quad \left[ m^2 - \kappa^2 - 4 C \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \psi_{(R)} = 0 \quad (20'')$$

<sup>1)</sup>  $i$  und  $j$  wird summiert von 1 bis 3, dagegen  $\mu, \nu, e$  von 1 bis 4.

wo  $l(l+1)$  das Quadrat des Impulsmomentes im  $r$ -Raume bedeutet. Mit Hilfe der ersten Nebenbedingung führt das auf eine Eigenwertgleichung der Masse

$$m^2 - \kappa^2 - 4C \frac{l(l+1)}{\lambda^4 m^2} = 0. \quad (21)$$

Für eine positive Konstante  $C$  sind die Eigenwerte der Masse

$$m_l^2 = \frac{\kappa^2}{2} + \sqrt{\frac{\kappa^4}{4} + 4C \frac{l(l+1)}{\lambda^4}}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (22)$$

Wir sehen also, daß die verallgemeinerte Wellengleichung (beschränkt durch die reziproken Nebenbedingungen) auf ein diskretes Massenspektrum führt, das aufs engste mit dem Problem eines Rotators im  $r$ -Raume verknüpft ist. Deswegen können wir den Namen „Rotatormodell der Elementarteilchen“ einführen.

Wir können fragen, wie man die zusätzlichen Rotations-Freiheitsgrade interpretieren soll, und wie sich diese Freiheitsgrade (außer in den Masseneigenwerten) physikalisch offenbaren.

Zuerst (an eine Arbeit von PAIS (25) anknüpfend) glaubte ich, daß zusätzliche Freiheitsgrade mit dem isotopen Spin etwas zu tun haben müßten. Diese Vermutung erwies sich aber als unrichtig. Einer Beweismethode von FIERZ (26) folgend kann man zeigen, daß die höheren Massenzustände mit höheren Werten des (gewöhnlichen) Spins verknüpft sind, so daß  $l = 0, 1, 2, \dots$  zugleich Spin und Masse numeriert.

Nehmen wir an, daß die bilokale Funktion  $\psi(x, r)$  ein Pseudoskalar ist, dann beschreibt (22) das Massenspektrum der Pion-Familie, dessen Repräsentanten, der Reihe nach, die Spinwerte  $0, 1, 2, \dots$  besitzen.

Wenn wir also  $m_0$  mit der Masse des  $\pi$ -Mesons ( $273 m_e$ ) und  $m_1$  mit der Masse des  $\tau$ -Mesons ( $966 m_e$ ) identifizieren dann lassen sich die Konstanten  $C\lambda^{-4}$  und  $\kappa$  aus (22) bestimmen und für die höheren Massen folgt:

$$m_2 = 1260 m_e, \quad m_3 = 1500 m_e, \text{ etc. } \dots \quad (23)$$

Diese Werte scheinen im Einklang zu stehen mit den (allerdings sehr knappen) experimentellen Daten, die mit dem Kosmotron in Brookhaven gewonnen wurden (FOWLER und THORNDIKE  $1280 \pm 80 m_e$ ,  $1290 \pm 90 m_e$ ) und mit den Ergebnissen von PERKINS und FOWLER ( $1485 \pm 50 m_e$ <sup>1)</sup>).

Es bleibt noch abzuwarten, ob die auf diesem Wege erhaltenen Massenspektren mit den zukünftigen, mehr exakten experimentellen Ergebnissen übereinstimmen werden. Jedenfalls können wir schon jetzt sagen, daß die bilokale Theorie imstande ist, wenigstens qualitativ die höheren Masseneigenwerte der Elementarteilchen und die „Zoologie der Partikelfamilien“ zu erklären.

5. Zum Abschluß wollen wir noch zeigen, daß ein enger Zusammenhang besteht zwischen der bilokalen Theorie und der Formfaktor-Theorie. Die bilokalen Wellenfunktionen sind eigentlich wie Matrizen zu behandeln

$$\psi(x', x'') = (x' | \psi | x'') \quad (24)$$

<sup>1)</sup> Glasgow-Konferenz, Juli 1954.

mit der gewöhnlichen Multiplikationsregel, d. h.

$$(x' | \psi^* \psi | x'') = \int (x' | \psi^* | x''') d^4 x''' (x''' | \psi | x''). \quad (25)$$

Wenn wir also einen Wechselwirkungsterm von der Art

$$L'(x) = g \psi^*(x) \varphi(x) \psi(x) \quad (26)$$

(wo  $\varphi$  ein reelles Feld ist) in der bilokalen Theorie nachahmen wollen, dann müssen wir schreiben

$$(x' | L' | x'') = g \iiint (x' | \psi^* | x''') d^4 x''' (x''' | \varphi | x^{IV}) d^4 x^{IV} (x^{IV} | \psi | x'') \quad (26')$$

und das Wirkungsintegral definieren als

$$W' = \int \int d^4 x' d^4 x'' (x' | L' | x''). \quad (27)$$

Nehmen wir einfachheitshalber an, daß nur das feelle Feld bilokal ist, während das komplexe Feld ein gewöhnliches lokales Feld ist, also

$$(x | \psi | x'') = \delta(x' - x'') \psi(x''). \quad (28)$$

In diesem Falle bekommen wir

$$\begin{aligned} W' &= g \int \int d^4 x' d^4 x'' \psi^*(x') (x' | \varphi | x'') \psi(x'') \\ &= g \int \int d^4 x d^4 r \psi^* \left( x + \frac{r}{2} \right) \varphi(x, r) \psi \left( x - \frac{r}{2} \right). \end{aligned} \quad (29)$$

Daraus sehen wir, daß die Argumente von  $\psi$  und  $\psi^*$  verschieden sind, was mit den Ansätzen der Formfaktorthorie eng verwandt ist. Der Formfaktor ist jetzt aber in der bilokalen Funktion  $(x' | \varphi | x'')$  selbst verborgen. Die bilokale Feldtheorie vermag also die Form des Formfaktors sozusagen „von selbst“ zu bestimmen.

Es scheint sehr wahrscheinlich, daß eine zukünftige Feldtheorie, die imstande sein wird, die Konvergenzschwierigkeiten zu vermeiden und die energiereichen Umwandlungen befriedigend zu beschreiben, eine bilokale Theorie sein muß.

## Anhang

Wir betrachten einen beliebigen Operator  $G$  und eine unitäre Transformation

$$G \rightarrow U^{-1} G U. \quad (A. 1)$$

Ist  $U$  eine infinitesimale unitäre Transformation, dann läßt sie sich bekanntlich schreiben in der Form

$$U = 1 - iF, \quad (A. 2)$$

wo  $F$  ein infinitesimaler hermitischer Operator ist. Man pflegt zu sagen, daß der Operator  $F$  die Transformation  $U$  induziert.

Die Änderung des Operators  $G$  ist

$$\delta G = U^{-1} G U - G = i[F, G], \quad (A. 3)$$

womit die Formel (31) in Abschnitt I bewiesen ist.

Führen wir eine Darstellung ein, also die Bra- und Ketvektoren<sup>1)</sup> der Basis  $\langle \alpha' |$  und  $|\alpha'\rangle$ . Bekanntlich läßt sich  $G$  als eine Matrix  $\langle \alpha' | G | \alpha'' \rangle$  in dieser Darstellung schreiben. Die Gleichung (A. 3) wird in dieser Darstellung

$$\langle \alpha' | \delta G | \alpha'' \rangle = i \langle \alpha' | [F, G] | \alpha'' \rangle. \quad (\text{A. 4})$$

Statt den Operator  $G$  selbst zu transformieren, kann man dieselbe Änderung (A. 4) seiner Matrixelemente auch durch eine passende Änderung der Basis

$$|\alpha'\rangle \rightarrow U |\alpha'\rangle, \quad \langle \alpha' | \rightarrow \langle \alpha' | U^{-1} \quad (\text{A. 5})$$

erzielen, weil aus (A. 5) folgt

$$\begin{aligned} \delta \langle \alpha' | G | \alpha'' \rangle &= \langle \alpha' | U^{-1} G U | \alpha'' \rangle - \langle \alpha' | G | \alpha'' \rangle \\ &= i \langle \alpha' | [F, G] | \alpha'' \rangle \end{aligned} \quad (\text{A. 6})$$

in Übereinstimmung mit (A. 4).

Durch die Änderung der Basis (A. 5) werden auch die Komponenten eines beliebigen Bra-vektors  $\langle |$  geändert

$$\delta \langle | \alpha' \rangle = \langle | U | \alpha' \rangle - \langle | \alpha' \rangle = -i \langle | F | \alpha' \rangle; \quad (\text{A. 7})$$

Entsprechendes gilt auch für die Komponenten eines beliebigen Ketvektors

$$\delta \langle \alpha' | \rangle = \langle \alpha' | U^{-1} | \rangle - \langle \alpha' | \rangle = i \langle \alpha' | F | \rangle. \quad (\text{A. 8})$$

Betrachten wir jetzt eine Transformationsmatrix  $\langle \alpha' | \beta' \rangle$  zwischen zwei Vektorsystemen der Basen  $|\alpha'\rangle$  und  $|\beta'\rangle$ . Eine gleichzeitige infinitesimale Transformation der beiden Systeme von Basisvektoren, induziert durch zwei unabhängige Transformationen

$$U_\alpha = 1 - iF_\alpha, \quad U_\beta = 1 - iF_\beta, \quad (\text{A. 9})$$

ist nach (A. 5), (A. 7) und (A. 8)

$$\delta \langle \alpha' | \beta' \rangle = \langle \alpha' | U_\alpha^{-1} U_\beta | \beta' \rangle - \langle \alpha' | \beta' \rangle = i \langle \alpha' | F_\alpha - F_\beta | \beta' \rangle, \quad (\text{A. 10})$$

womit die Formel (32) bewiesen ist.

Zakład Fizyki teoret. Uniwersytet M. KOPERNIKA, Toruń, Polska

## Literatur

- (1) WATAGHIN, G., Z. Phys. **86**, 92, 1934.
- (2) MARCH, A., Z. Phys. **104**, 93, 161, 1936.
- (3) HEISENBERG, W., Ann. d. Phys. **32**, 20, 1938.
- (4) MARKOW, W. Żurn. exp. teor. Fiz. **25**, 527, 1953.
- (5) McMANUS, H., Proc. Roy. Soc. A **195**, 323, 1948.
- (6) CHRETIEN, M. und PEIERLS, R. E., Nuovo Cim. **10**, 668, 1953.
- (7) RAYSKI, J., Phil. Mag. **42**, 1289, 1951.
- (8) BLOCH, C., Dan. Mat. Fys. Medd. **27**, Nr. 8, 1952.
- (9) KRISTENSEN, P., and MØLLER, C., Dan. Mat. Fys. Medd. **27**, Nr. 7, 1952.

<sup>1)</sup> DIRAC P. A. M., Quantum Mechanics, Oxford 1947, III. Auflage.

- (10) HEISENBERG, W., *Z. Phys.* **120**, 513, 1943.
- (11) YANG, C. N., and FELDMAN, D., *Phys. Rev.* **79**, 972, 1950.
- (12) PAULI, W., *Nuovo Cim.* **10**, 648, 1953.
- (13) RAYSKI, J., *Acta Phys. Pol.* **18**, 95, 1954.
- (14) ZIMMERMANN, W., *Z. Phys.* **135**, 473, 1953, s. auch H. KITA, *Progr. Theor. Phys.* **10**, 231, 1953.
- (15) RZEWUSKI, J., *Acta Phys. Pol.* **12**, 14, 1953; *Nuovo Cim.* **10**, 182, 1953.
- (16) ONO, Y., *Progr. Theor. Phys.* **10**, 125, 1953.
- (17) RAYSKI, J., *Acta Phys. Pol.* **13**, 15, 1954.
- (18) SCHWINGER, J., *Phys. Rev.* **82**, 914, 1951.
- (19) HAYASHI, C., *Progr. Theor. Phys.* **10**, 533, 1953.
- (20) YUKAWA, H., *Phys. Rev.* **77**, 219, 1950, **80**, 1047, 1950.
- (21) YUKAWA, H., *Phys. Rev.* **91**, 415, 1953.
- (22) RAYSKI, J., *Acta Phys. Pol.* **13**, 77, 1954.
- (23) BORN, M., *Rev. Mod. Phys.* **21**, 465, 1949.
- (24) RAYSKI, J., *Proc. Phys. Soc.* **64**, 957, 1951; *Acta Phys. Pol.* **11**, 109, 1951.
- (25) PAIS, A., *Physica* **19**, 869, 1953.
- (26) FIERZ, M., *Helv. Phys. Acta.* **23**, 412, 1950.

## Untersuchungen der magnetischen Struktur der Antiferromagnetika mittels Neutronen<sup>1)</sup>

Von R. P. OSEROW

Da das Neutron ein magnetisches Moment besitzt, ist eine mit Neutronen erfolgende Untersuchung der magnetischen Struktur von Stoffen, deren Atome ein konstantes magnetisches Moment besitzen, sehr fruchtbar. Gegenwärtig ist diese Methode der einzige unmittelbare Zugang zur Untersuchung der magnetischen Mikrostruktur, mit deren Hilfe man gewisse Hypothesen und Vermutungen bestätigen und präzisieren kann, die auf Grund einer großen Anzahl indirekter Daten ausgesprochen wurden.

### 1. Streuung von Neutronen durch Para-, Ferro- und Antiferromagnetika

Bei der Darlegung der Theorie der Streuung von Röntgenstrahlung in Gasen und Flüssigkeiten [s. z. B. (1)] beschäftigt man sich zunächst gewöhnlich mit der Streuung durch ein Atom oder ein einatomiges Gas bei kleinen Drucken, bei denen man dieses Gas als aus  $N$  unabhängigen Streuzentren bestehend auffassen kann, geht dann zu zweiatomigen Gasen und innermolekularen Interferenzen über, dann von den Gasen zu den Flüssigkeiten — der Ordnungscharakter nimmt zu — und schließlich zu kristallinen Körpern mit einer Fernordnung. Etwa nach denselben Grundsätzen kann man auch bei der Darlegung der Theorie der magnetischen Streuung von Neutronen in Substanzen, deren Atome ein konstantes magnetisches Moment haben, d. h. in Para-, Ferro- und Antiferromagnetika vorgehen. Im idealen Paramagnetikum sind bekanntlich die magnetischen Momente der Atome oder Ionen völlig regellos orientiert. Bei der Streuung von Neutronen an einer solchen Substanz ist das entstehende Bild eine Überlagerung von  $N$  unabhängigen Streuprozessen, ebenso wie im Fall der Kernstreuung von Neutronen an einem verdünnten Gas. Beruht im letzteren Fall die Unabhängigkeit auf der völlig regellosen räumlichen Verteilung der Atome, so beruht sie im ersteren auf der regellosen Orientierung der magnetischen Momente.

Im Gegensatz zu der kugelsymmetrischen Kernstreuung thermischer Neutronen (die Lineardimensionen des Kerns sind um fünf Größenordnungen kleiner als die Neutronenwellenlänge) ist die magnetische Streuung durch eine Winkelabhängigkeit gekennzeichnet, da die Elektronen, auf denen das

<sup>1)</sup> Ungekürzte Übersetzung des in Uspechi Fiz. Nauk 47, 445, 1952 erschienenen Artikels.

magnetische Moment des Atoms beruht, über ein Volumen verteilt sind, dessen Lineardimensionen mit der Neutronenwellenlänge vergleichbar ist. Diese Winkelabhängigkeit der magnetischen Streuung kann man (in Analogie zur Streuung von Röntgenstrahlung) durch die Amplitude  $F_m$  oder einen Faktor  $f^2$  der magnetischen Streuung (den Formfaktor) kennzeichnen. Theoretisch kann man die Amplitude des magnetischen Streufaktors nach der von der Röntgenstrahlung her bekannten Formel

$$f(k \cdot s) = 4\pi \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr, \quad (1)$$

berechnen, wobei  $\rho(r)$  die Elektronendichte im Abstand  $r$  vom Kern und  $ks = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$  ist. Umgekehrt kann man an Hand des experimentell gefundenen Formfaktors die Radialverteilung der Elektronen im Atom bestimmen. Hierbei muß man jedoch folgendes bedenken: Wendet man die Formel (1) auf Röntgenstrahlen an, so bedeutet die Funktion  $\rho(r)$  die Verteilung sämtlicher Elektronen des Atoms, während im Fall der Neutronen  $\rho(r)$  nur die Dichte der Elektronenwolke in der  $3d$ -Schale beschreibt, weil das magnetische Moment der Atome der Übergangsmetalle, wie Mn, Fe, Ni, Co, Cr u. a., allein auf den  $3d$ -Elektronen beruht. Man kann also aus dem experimentell bestimmten Formfaktor nur die Elektronenverteilung in der  $3d$ -Schale berechnen.

Offenbar ist bei der magnetischen Streuung von Neutronen in idealen Paramagnetika (analog der Streuung von Röntgenstrahlung in Gasen bei kleinen Drucken) der Formfaktor maßgebend für die Winkelabhängigkeit der Intensität der Streustrahlung. Ausgehend von einer einfachen Dipol-Wechselwirkung der magnetischen Momente von Neutronen und Atom wurde folgende Formel für den differentiellen Querschnitt der magnetischen Streuung  $d\sigma_m$  an einem Atom abgeleitet (2):

$$d\sigma_m = \frac{2}{3} S(S+1) \left( \frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 f^2 d\Omega, \quad (2)$$

dabei ist  $S$  der Gesamtspin des Atoms,  $\gamma$  das magnetische Moment des Neutrons in Kernmagnetonen,  $f^2$  der magnetische Formfaktor; die übrigen Bezeichnungen entsprechen dem allgemeinen Gebrauch. Aus der Formel geht hervor, daß die gesamte Winkelabhängigkeit von  $d\sigma_m$  im Formfaktor steckt. Bekanntlich verhalten sich Ferro- und Antiferromagnetika oberhalb ihrer CURIE-Punkte wie typische Paramagnetika. Eine theoretische Behandlung der Neutronenbeugung in Ferro- und Antiferromagnetika zeigt jedoch, daß diese Substanzen auch dann Beugungsbilder liefern müssen, die von der Streuung in idealen Parametika verschieden sind. In erster Näherung kann man die Streuintensität für monochromatische Neutronen als Funktion des Winkels als Summe zweier Glieder darstellen (3):

$$I(\theta) = I_0(\theta) + \frac{1}{T} I_1(\theta). \quad (3)$$

Das erste Glied hängt nur von  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  ab, kennzeichnet die Streuung im idealen Paramagnetikum und ist somit dem Formfaktor proportional. Das Glied  $I_1(\theta)$  wird durch den Ausdruck

$$I_1(\theta) = \frac{2}{3} S(S+1) \cdot I_0(\theta) \left\{ AZ_n \frac{\sin ksl_n}{ksl_n} + A'Z_{nn} \frac{\sin ksl_{nn}}{ksl_{nn}} \right\} \quad (4)$$

gegeben, wobei  $A$  und  $A'$  proportional einem Volumintegral sind,  $k$  ist die Wellenzahl der Neutronen,  $s = 2 \sin \theta$ ,  $l_n$  und  $l_{nn}$  sind die Radien der ersten und der zweiten Koordinationskugel, und  $Z_n$  und  $Z_{nn}$  sind die Anzahlen der Atome in diesen Kugeln.

Man sieht, daß  $I_1(\theta)$  eine periodische Funktion ist, die für Ferromagnetika zu  $I_0(\theta)$  hinzugefügt und für Antiferromagnetika davon abgezogen wird (Abb. 1). Besonders interessant ist der zweite Fall, wo die Differenz von  $I_0(\theta)$  und  $I_1(\theta)$  ein verwaschenes Maximum bei den Werten  $ks = \pi/l$  liefert.

Die physikalische Bedeutung dieser Erscheinung besteht darin, daß selbst bei Temperaturen, die bedeutend höher sind als der CURIE-Punkt, in den Ferro- und Antiferromagnetika noch Bereiche vorhanden sind, in denen eine Nahordnung besteht, während die Substanz als Ganzes paramagnetische Eigenschaften zeigt.

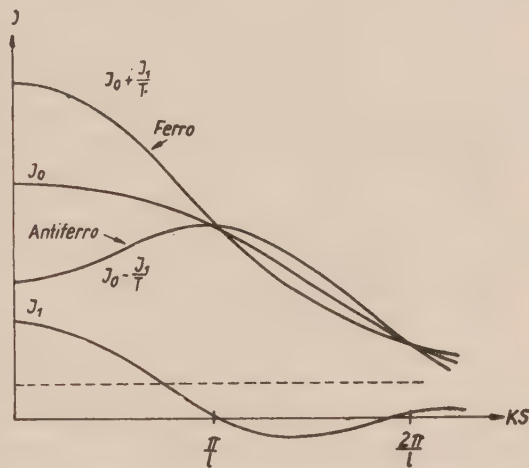


Abb. 1. Abhängigkeit der Intensität der Neutronenstreuung von  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  für Ferro- und Antiferromagnetika bei hohen Temperaturen.

Überraschend ist die Analogie des beschriebenen Bildes mit der Streuung von Röntgenstrahlung in Flüssigkeiten und komprimierten Gasen. In der Tat enthalten alle Formeln, welche die Beugung von Röntgenstrahlung und Neutronen in Gasen und Flüssigkeiten beschreiben, — vgl. die Formeln (1,48), (1,48'), (1,49) und (1,49') des Artikels (4) — das Glied  $\frac{\sin ksl}{ksl}$ , wodurch sich ein ähnlicher Verlauf der Kurven  $I(\theta)$  bei der Kernstreuung von Neutronen in Gasen und Flüssigkeiten und bei der magnetischen Streuung in Ferro- und Antiferromagnetika bei hohen Temperaturen ergibt. Im ersten Fall beruht dieses Glied auf der atomaren, im zweiten Fall auf der magnetischen Nahordnung.

Bei einer Temperatursenkung entsteht in den Ferro- und Antiferromagnetika eine immer größere Ordnung, bis sich schließlich eine Fernordnung unterhalb des CURIE-Punktes einstellt. Hierbei wird die magnetische

Streuung der Neutronen fast völlig kohärent, ebenso wie die Kernstreuung bei Übergang von flüssigen in den kristallinen Zustand. Infolgedessen müssen die Neutronogramme einer ferro- oder antiferromagnetischen Substanz bei tiefen Temperaturen (unterhalb des CURIE-Punktes), die mit Hilfe unpolarisierter Neutronen aufgenommen werden, Komponenten der kohärenten magnetischen und der Kernstreuung enthalten. Die Trennung dieser Komponenten, die ziemlich häufig notwendig wird, ist bei den Antiferromagnetika verhältnismäßig einfach, bei den Ferromagnetika bedeutend schwieriger. Dies wird weiter unten erklärt werden.

Für polarisierte Neutronen stimmt diese Aussage nicht. In diesem Fall hat man die Interferenz zwischen der magnetischen und der Kernstreuung zu beachten. Es wurde gezeigt, daß der differentielle Streuquerschnitt  $d\sigma$  eines magnetischen Ions folgenden Wert hat:

$$d\sigma = F_k^2 + 2F_k \cdot F_m \cdot \vec{\lambda} \vec{q} + q^2 F_m^2, \quad (5)$$

Dabei ist  $F_k$  die Amplitude der Kernstreuung und  $F_m$  die der magnetischen Streuung,  $\vec{\lambda}$  ist ein Einheitsvektor, der die Polarisation der Neutronenwelle beschreibt,

$$\vec{q} = \vec{e} \cdot (\vec{e} \cdot \vec{\kappa}) - \vec{\kappa} \quad (6)$$

und

$$q^2 = 1 - (\vec{e} \cdot \vec{\kappa})^2; \quad (7)$$

$\vec{e}$  ist der Einheitsvektor der Streuung:

$$\vec{e} = \frac{(\vec{k} - \vec{k}')}{|\vec{k} - \vec{k}'|}, \quad (8)$$

$\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  sind die Ausbreitungsvektoren der einfallenden und der reflektierten Neutronenwelle, und  $\vec{\kappa}$  schließlich ist der Einheitsvektor der Orientierungsrichtung der magnetischen Momente der Atome. Für unpolarisierte Neutronenwellen ist der Mittelwert des Produkts  $\vec{\lambda} \cdot \vec{q}$  gleich Null, und das Interferenzglied fällt fort; die magnetische und die Kernstreuung sind additiv. Gleichung (5) nimmt hierbei die Form an

$$d\sigma = F_k^2 + q^2 F_m^2. \quad (9)$$

Hierzu ist zu sagen, daß die Amplitude der Kernstreuung  $F_k$  gegenwärtig noch nicht theoretisch berechnet werden kann, weil man die Natur der Kernkräfte noch nicht gut genug kennt; sie wurde jedoch für viele Kerne experimentell bestimmt [s. Tabelle VII in (4)]. Die Amplitude der magnetischen Streuung  $F_m$  läßt sich, wie oben erwähnt, theoretisch auf Grund der Formel

$$F_m = \frac{e^2 \gamma}{m c^2} S \cdot \vec{f} \quad (10)$$

bestimmen.

Aus (7) ist ersichtlich, daß die Größe  $q^2$ , die von der gegenseitigen Orientierung des Streuvektors und des Vektors, der die Richtung der magnetischen Momente in Gitter kennzeichnet, abhängt, verschiedene Werte zwischen Null und Eins annehmen kann. Für die ungeordnete Verteilung der Elementar-

momente ist  $q_{\text{unordn}}^2 = 2/3$ . Die beschriebene Abhängigkeit von  $q^2$  gibt eine Möglichkeit zur direkten experimentellen Bestimmung der magnetischen Struktur kristalliner Substanzen.

## 2. Bestimmung des Formfaktors

Um eine Möglichkeit zur Abschätzung der Intensität der kohärenten magnetischen Neutronenstreuung zu erhalten, muß man zunächst den Formfaktor bestimmen. Hierzu hat man nach dem oben Gesagten die magnetische Streuung von Neutronen durch ein ideales Paramagnetikum zu messen. Diese Messungen wurden an den Salzen des zweiwertigen Manganions  $\text{MnO}$  und  $\text{MnF}_2$  durchgeführt (5, 6).

Die diffuse magnetische Streuung durch diese Substanzen ist nach Abzug der kohärenten Kernstreuung, der Spininkohärenz, der thermischen diffusen Streuung und der Mehrfachstreuung in Abb. 2 dargestellt, und zwar in Form der Winkelabhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts der magnetischen Streuung. Die magnetische Streuung im  $\text{MnF}_2$  verringert sich monoton mit zunehmendem Winkel, wie das der Formfaktor verlangt, während beim  $\text{MnO}$  deutlich ein Maximum zu sehen ist. Folglich besteht in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten im antiferromagnetischen  $\text{MnO}$  bei Zimmertemperatur (d. h.  $180^\circ$  oberhalb des CURIE-Punktes) eine Nahordnung in der Orientierung der magnetischen Momente der Mn-Ionen, eine Tatsache, die für die Deutung der magnetischen Umwandlungen von außerordentlicher Bedeutung ist.

Im Unterschied zum  $\text{MnO}$  zeigt die Streuung im  $\text{MnF}_2$  keine Kohärenz. Um das nachzuweisen, wurde eine  $\text{MnF}_2$ -Probe bis auf  $400^\circ \text{C}$  erhitzt (was auf das zweite Glied der Gleichung (3) von Einfluß sein müßte), wobei sich aber keinerlei Änderungen in der magnetischen Streuung zeigten. Dies deutet

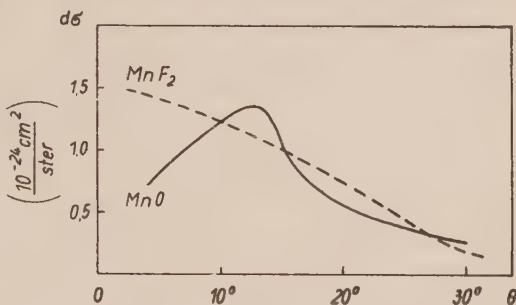


Abb. 2. Abhängigkeit des differentiellen magnetischen Streuquerschnitts vom Streuwinkel für  $\text{MnF}_2$  und  $\text{MnO}$ .

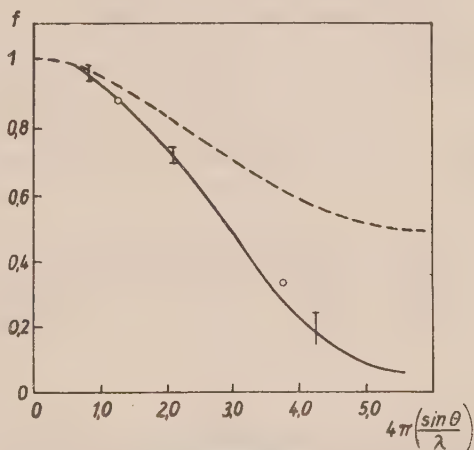


Abb. 3. Amplitude des magnetischen Streufaktors für das  $\text{Mn}^{++}$ -Ion. Die gestrichelte Kurve stellt die Amplitude des Röntgen-Atomfaktors für das Mn-Atom dar.

darauf hin, daß im  $\text{MnF}_2$  keine magnetische Ordnung vorhanden ist und daß die Winkelabhängigkeit der Streuung in diesem Fall nur durch den magnetischen Formfaktor des Ions  $\text{Mn}^{++}$  gegeben wird. Die Messung des differentiellen Streuquerschnitts in der direkten Richtung gibt etwa 10% weniger, als man nach Formel (2) mit  $S = 5/2$  berechnet. Diese Diskrepanz läßt sich durch die Schwierigkeit der Messungen bei kleinen Streuwinkeln erklären.

In Abb. 3 ist die Amplitude des magnetischen Streufaktors des zweiwertigen Manganions dargestellt. Diese Kurve wurde zur Abschätzung der magnetischen Streuintensität des  $\text{MnO}$  benutzt und auch bei der Untersuchung der Verbindungen anderer Übergangsmetalle, wie  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , verwendet. Diese Übertragung ist nicht ganz gerechtfertigt, da die genannten Ionen im Unterschied zum  $\text{Mn}^{++}$ , das  $L = 0$  besitzt und sich im  $S$ -Zustand befindet, ein  $L > 0$  haben und sich im  $F$ -Zustand ( $\text{Co}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}$ ) oder im  $D$ -Zustand ( $\text{Fe}^{++}$ ) befinden. Dieser Umstand zieht eine Asymmetrie des Ions

nach sich, so daß der Formfaktor nicht mehr nur eine Funktion von  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  ist, sondern auch von der Orientierung der Asymmetrie des Ions zur streuenden Atomenebene darstellt. Der darauf beruhende Fehler ist jedoch um so kleiner, je kleiner die Unterschiede in  $Z$  sind und außerdem für kleine  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

sehr klein. Die experimentellen Daten zeigen, daß die Benutzung des Formfaktors des  $\text{Mn}^{++}$  für die Ionen  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$  und  $\text{Fe}^{+++}$  wenigstens in erster Näherung gerechtfertigt ist.

Ausgehend von dem experimentell gefundenen Formfaktor berechnete man nach Gleichung (1), (die vorher hinsichtlich  $\rho(r)$  und  $f(ks)$  umgeformt wurde), die Elektronenverteilung in der  $3d$ -Schale des  $\text{Mn}$ -Ions. Das Ergebnis weicht etwas von der theoretischen Berechnung ab, und zwar offenbar deshalb, weil das Experiment die Elektronenverteilung für ein Ion des Kristallgitters liefert, während die Berechnung für das freie Ion durchgeführt wurde.

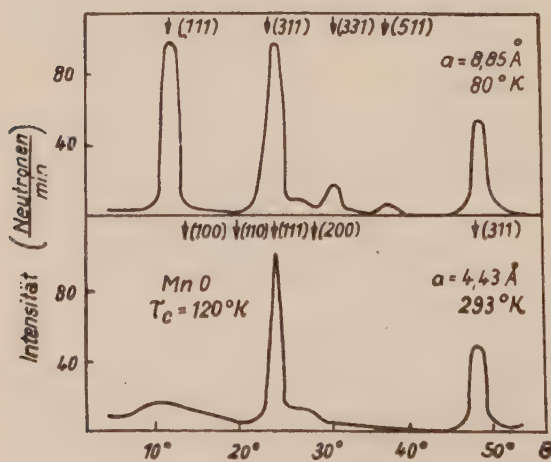


Abb. 4. Neutronogramme des  $\text{MnO}$ .

### 3. Magnetische Struktur von $\text{MnO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{CoO}$ und $\text{FeO}$

Die Bestimmung der magnetischen Struktur der Antiferromagnetika stützt sich auf ihre bereits bekannte Kristallstruktur. Andernfalls ist beim gegenwärtigen Stand der Neutronographie diese Aufgabe nicht lösbar.

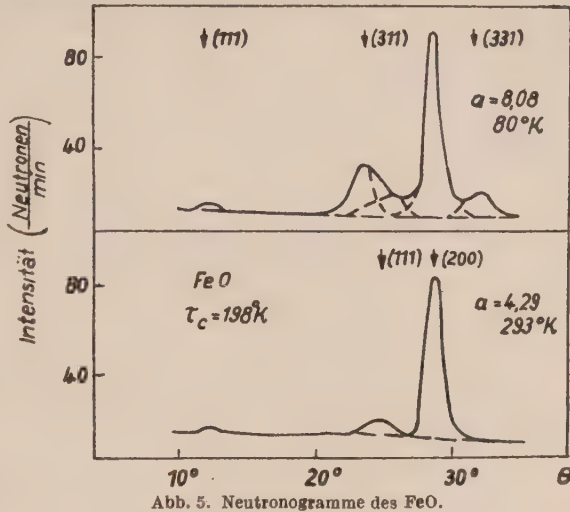
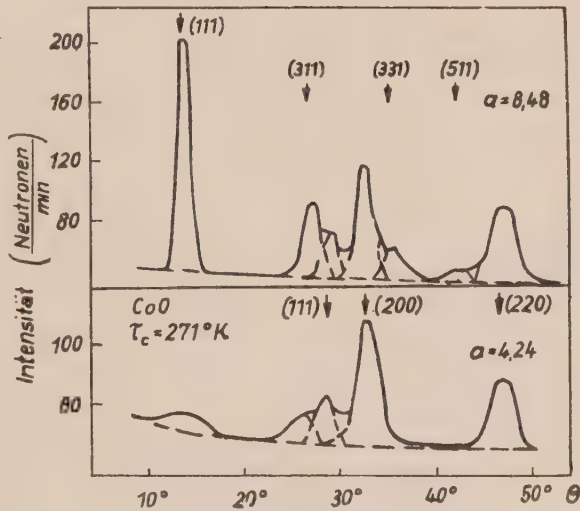
Die Bestimmung der magnetischen Struktur der Antiferromagnetika zerfällt im wesentlichen in zwei Etappen: Die Bestimmung der gegenseitigen Orientierung

der magnetischen Momente und die Bestimmung der Orientierung der magnetischen Ordnung gegenüber dem Kristallgitter. Von diesem Standpunkt aus wurden auch die erwähnten Oxyde behandelt.

Sie alle sind Antiferromagnetika. Hierauf deutet das anomale Verhalten einiger magnetischer und thermischer Eigenschaftendieser Verbindungen hin. Die magnetische Suzeptibilität des  $\text{MnO}$  z. B. steigt mit sinkender Temperatur nach dem CURIE-WEISSschen Gesetz bis  $120^\circ \text{K}$ ; darunter beginnt sie wieder abzusinken (7). L. D. LANDAU zeigte, ausgehend von der antiferromagnetischen Wechselwirkung, daß für diese Substanzen eben dieses Verhalten der magnetischen Suzeptibilität zu erwarten ist (8).

In Tabelle I sind die Daten über die magnetischen Umwandlungstemperaturen aller oben genannten Oxyde und außerdem des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zusammengestellt. Die Zahlen in der zweiten Spalte wurden auf Grund thermischer oder magnetischer Messungen gewonnen, die Werte in der dritten Spalte werden weiter unten erklärt.

Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß für unpolarisierte Neutronen die magnetische und die Kernstreuung sich gemäß (9) additiv verhalten, müssen sich in den Neutronogrammen der Antiferromagnetika bei Temperaturen unterhalb des CURIE-Punktes Maxima der kohärenten magnetischen und Kernstreuung zeigen. In den Abb. 4, 5, 6 und 7 sind Neutronogramme aller oben genannten Oxyde bei Temperaturen oberhalb und unterhalb des CURIE-Punktes dargestellt. Die Struktur dieser Oxyde ist isomorph der

Abb. 5. Neutronogramme des  $\text{FeO}$ .Abb. 6. Neutronogramme des  $\text{CoO}$ .

Steinsalzstruktur, so daß sich in den Neutronogrammen oberhalb des CURIE-Punktes Maxima der kohärenten Kernstreuung mit Indizes von gleichem Gradheitscharakter zeigen müssen. Bei tiefer Temperatur (80° K) treten in den Neutronogrammen außer den Kernmaxima auch Maxima der kohärenten magnetischen Streuung auf, die man nur identifizieren kann, wenn man die Periode des magnetischen Gitters als zweimal so groß wie die des chemischen annimmt. Infolge des Formfaktors nimmt ihre Intensität mit zunehmendem Streuwinkel stark ab.

Tabelle I.  
CURIE-Temperaturen einiger Oxyde

Substanz	Magnetische Umwandlungstemperatur in ° K	Strukturelle Umwandlungstemperatur in ° K
MnO	122	120
FeO	198	203
CoO	271	260—280
NiO	~ 500	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	311	307—318

Da Mn und O Kernstreuamplituden von verschiedenem Vorzeichen haben, ist das Maximum (200) in dem Neutronogramm des MnO schwächer als das Maximum (111). Außerdem fällt das magnetische Maximum (311) auf das Kernmaximum (111), so daß man seine Intensität nicht hinreichend genau messen kann.

In den Neutronogrammen des FeO fehlt das magnetische Maximum (111) vollständig; hieraus läßt sich in der Folge ein bestimmter Schluß auf die magnetische Struktur dieser Verbindung ziehen. Das Vorhandensein des magnetischen Maximums (111) in den Neutronogrammen des CoO bei Zimmertemperatur deutet auf eine beträchtliche ma-

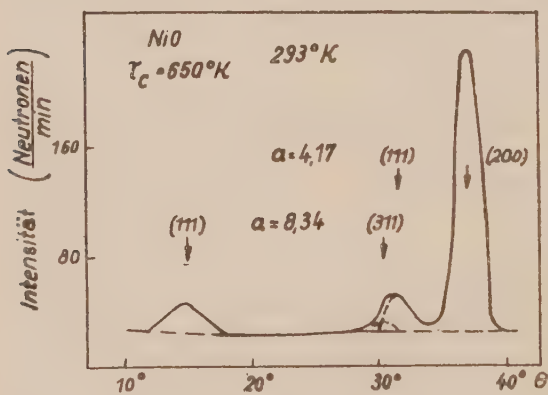


Abb. 7. Neutronogramm des NiO.

gnetische Ordnung in dieser Verbindung hin, obwohl diese Temperatur oberhalb des CURIE-Punktes liegt.

Der CURIE-Punkt des NiO liegt weit oberhalb Zimmertemperatur, so daß in Abb. 7 nur ein Neutronogramm dargestellt ist, daß dem antiferromagnetischen Zustand des Nickeloxyds entspricht. Auch die einzelnen Isotope des

Nickels wurden untersucht (9). Da  $\text{Ni}^{58}$ ,  $\text{Ni}^{60}$  und  $\text{Ni}^{62}$  verschiedene Kernstreuamplituden haben, ändert sich die Intensität der Kernmaxima stark, während die magnetischen Maxima für sämtliche Isotope gleich sind.

Die Tatsache, daß für alle Oxyde, von denen jetzt die Rede ist, der Parameter der magnetischen Zelle doppelt so groß ist wie der der Atomzelle, zeugt davon, daß im Gitter benachbarte magnetische Momente antiparallel zueinander orientiert sind. Andererseits weiß man, daß man ein kubisch flächenzentriertes Gitter als aus vier einfach kubischen Gittern zusammengesetzt auffassen kann [wie das z. B. bei der Betrachtung der atomaren Ordnung geschieht (10)]. Man kann also ein solches antiferromagnetisches Gitter als vier unabhängige einfache Gitter auffassen, die ineinandergeschoben und gegeneinander um eine halbe Flächendiagonale verschoben sind (Abb. 8a). Sind diese Gitter gegenüber dem Kristallgitter in gleicher Weise

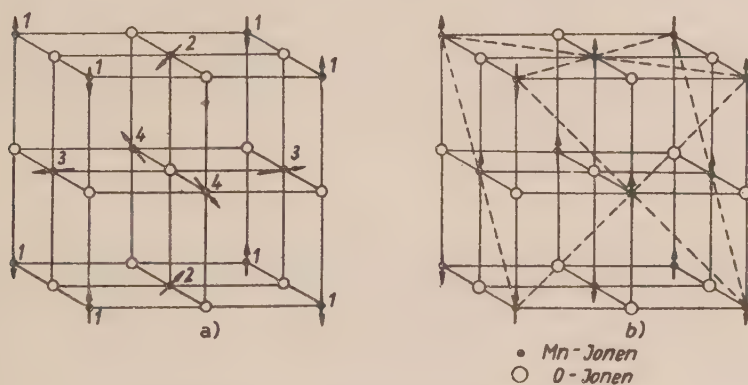


Abb. 8. Die beiden Varianten der magnetischen Struktur des  $\text{MnO}$ .

orientiert, so ergibt sich das in Abb. 8b dargestellte Bild. Wir weisen gleich darauf hin, daß die Entscheidung zwischen diesen beiden Modellen neutronographisch nicht möglich ist. Das Modell *a* kann jedoch die experimentell beobachteten Abweichungen von der kubischen Symmetrie der Struktur der Antiferromagnetika, die bei Temperaturänderung und Durchgang durch den CURIE-Punkt auftreten, nicht erklären. (Hierüber wird näher weiter unten die Rede sein.) Infolgedessen fällt die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten zugunsten des Modells *b* aus.

Eine Bestimmung der Orientierung der magnetischen Ordnung gegenüber dem Kristallgitter läßt sich auf Grund der Tatsache durchführen, daß die Größe  $q^2$  (Gleichung 7) von der Orientierung des Streuvektors  $\vec{e}$ , der parallel zur Normale auf die Reflexionsebene ist, zu dem Vektor  $\vec{\kappa}$ , der die Richtung der magnetischen Momente kennzeichnet, abhängt.

Für das in Abb. 8b dargestellte Modell gibt es drei wahrscheinliche Fälle der Orientierung der magnetischen Ordnung gegenüber den Gitterachsen:

A. Die magnetischen Momente sind parallel zur Würfelachse.

B. Die magnetischen Momente stehen senkrecht auf der Ebene (111). Für diesen Fall verschwindet  $q^2$  für das Maximum (111) wegen der Kollinearität der Vektoren  $\mathbf{e}$  und  $\hat{\mathbf{z}}$ .

C. Die magnetischen Momente liegen in der Ebene (111). In diesem Fall ist umgekehrt  $q^2_{(111)} = 1$ , da die Vektoren  $\mathbf{e}$  und  $\hat{\mathbf{z}}$  aufeinander senkrecht stehen. In Tabelle II werden die experimentellen Daten über die relativen Intensitäten der Maxima der magnetischen Streuung am MnO den für diese drei Fälle berechneten Größen gegenübergestellt. Dieser Vergleich zeigt, daß die magnetischen Momente im Gitter des Manganoxys in Richtung der Würfelachse [100] orientiert sind und daß infolgedessen die magnetische Struktur des MnO der in Abbildung 8b dargestellten Struktur entspricht. Ein Vergleich der Neutronogramme der übrigen Oxyde mit den Neutronogrammen des MnO lehrt, daß CoO und NiO magnetisch isomorph zum MnO sind. Die neutronographische Untersuchung vom MnS und vom MnSe zeigte weiter, daß auch diese Verbindungen die gleiche magnetische Struktur besitzen. In den Neutronogrammen des FeO fehlt das magnetische Maximum (111). Das entspricht dem Fall B, denn nur bei dieser Orientierung der Momente ist  $q^2_{(111)} = 0$ . Folglich sind die magnetischen Momente der Ionen im FeO senkrecht zur Ebene (111) orientiert.

Tabelle II.

Vergleich der experimentellen Intensitäten der magnetischen Maxima in den Neutronogrammen des MnO mit den für verschiedene Orientierungen der magnetischen Momente berechneten Werten.

(hkl)	Intensität berechnet für das Modell			experimentell
	A	B	C	
(111)	1038	0	1560	1072
(311)	460	675	....	308
(331)	129	109	....	132
(511) } (333) }	54	24	....	70

Aus Abb. 8b ist ersichtlich, daß in der dargestellten Struktur Ebenen vorhanden sind, in denen sämtliche magnetischen Momente parallel orientiert sind, sowie auch Ebenen mit antiparalleler Orientierung der Momente, d. h. ferromagnetische und antiferromagnetische Ebenen. Dies führt zu dem Gedanken, daß man zu den Antiferromagnetika eigentlich auch alle Metamagnetika rechnen müßte, weil kein Grund vorliegt, diese beiden Klassen magnetischer Substanzen zu unterscheiden.

Zum Vergleich der magnetischen Eigenschaften der Ionen  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$  und  $\text{Ni}^{++}$  wurden die Neutronogramme auf den differentiellen Wirkungsquerschnitt der magnetischen Streuung umgerechnet, um alle übrigen Faktoren auszuschalten. Die Ergebnisse sind in Abb. 9 dargestellt.

Aus gewissen Effekten (beispielsweise aus Messungen des gyromagnetischen Verhältnisses) konnte man folgern, daß das magnetische Moment der Atome einiger Ferromagnetika nicht nur vom Spin herrührt, sondern sich aus einem Spin- und einem Bahnmo-

ment zusammensetzt [z. B. (11)]. Neutronographisch ergab sich eine Möglichkeit zur Prüfung dieser Vermutung. In Abb. 9 sind gemeinsam mit den experimentellen auch die berechneten Werte für die differentiellen magnetischen Streuquerschnitte in Abhängigkeit vom Winkel dargestellt, wobei die ausgezogenen Kurven nur dem Spinnmoment, die gestrichelten der Summe vom Spin- und Bahnmoment entsprechen. Für das  $Mn^{++}$ -Ion, das sich im  $S$ -Zustand befindet, konnte man spektroskopisch feststellen, daß sein magne-

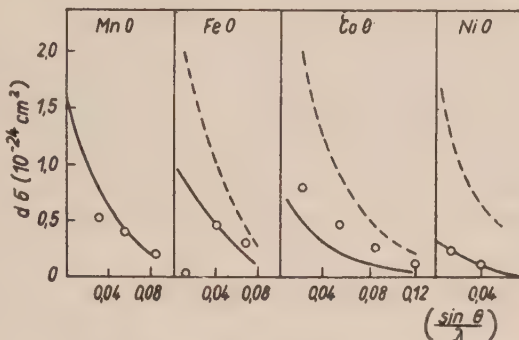


Abb. 9. Abhängigkeit des magnetischen Streuquerschnitts verschiedener Ionen von  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . Ferner ist dargestellt das Ergebnis einer theoretischen Berechnung für ein rein spinbedingtes magnetisches Moment (ausgezogene Kurve) und für eine Summe von Spin- und Bahnmoment (gestrichelte Kurve).

tisches Moment allein auf den Spins der fünf  $3d$ -Elektronen beruht. Die neutronographischen Daten bestätigen dies gut. In den komplizierteren Fällen der Ionen von Fe, Co und Ni zeigt die Untersuchung mittels Neutronen, daß die Nickelionen ein reines Spinnmoment, die Eisenionen Spin- und Bahnmoment<sup>1)</sup> und die Kobaltionen eine beträchtliche Komponente eines Bahnmoments haben.

#### 4. Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades

Bekanntlich wird jede Ordnung, gleichgültig ob atomar oder magnetisch, gekennzeichnet durch eine Größe  $Q$ , die definiert ist durch

$$Q = \frac{r - w}{r + w}, \quad (11)$$

dabei ist  $r$  die Wahrscheinlichkeit, in einem bestimmten Gitterpunkt ein reguläres,  $w$  die Wahrscheinlichkeit, dort ein irreguläres Ion zu finden. Beim absoluten Nullpunkt ist der Zustand mit der geringsten Energie, d. h. der Gleichgewichtszustand, derjenige mit völliger Ordnung (der ideal antiferromagnetische Zustand), für den  $r = 1$  und  $w = 0$ , d. h.  $Q = 1$  ist. Bei Temperatursteigerung ändert sich  $Q$  zunächst nur wenig; bei Annäherung an den

<sup>1)</sup> Das Herausfallen des Punktes, der dem Maximum (111) des FeO entspricht, läßt sich durch einen Orientierungseffekt erklären und braucht hierbei nicht berücksichtigt zu werden.

Phasenumwandlungspunkt  $T_k$  verringert sich  $Q$  schnell, und wird dann im CURIE-Punkt gleich Null, wobei die Kurve senkrecht auf die Abszissenachse auftritt. Bleibt jedoch bei dem Übergang eine gewisse Ordnung — eine Nahordnung — erhalten, so trifft die Kurve  $Q(T)$  im CURIE-Punkt die Abszissenachse nicht, sondern biegt schon vorher ab und nähert sich der Abszissenachse bei höherer Temperatur unter einem kleinen Winkel (Abb. 10).

Die Frage nach dem Verhalten der Funktion  $Q(T)$  in der Nähe der Temperaturachse blieb lange ungeklärt, insbesondere auch im Hinblick auf den magnetischen Ordnungsgrad. Später kam man auf Grund einer großen Anzahl thermischer und elektrischer Daten (magnetische Messungen sind für Ferromagnetika nicht brauchbar, da die spontane Ordnung untersucht werden soll) zu dem Schluß (12), daß eine magnetische Nahordnung noch bei

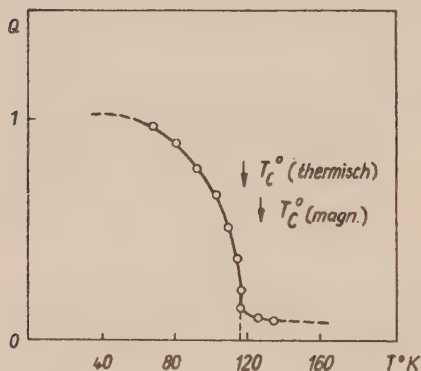


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit des Ordnungskoeffizienten  $Q$ .

Temperaturen erhalten bleibt, die etwa  $50^\circ$  oberhalb des CURIE-Punktes liegen.

Die Neutronographie liefert eine einfache und dazu unmittelbare und überzeugende Methode zur Nachprüfung dieser Schlußfolgerung. Durch Messung der Maxima der kohärenten magnetischen Streuung, deren Intensität proportional  $Q$  ist, kann man unmittelbar diese Funktion konstruieren. Schon eine einfache Betrachtung der Neutronogramme von CoO und insbesondere von MnO deutet darauf hin, daß die magnetische Nahordnung noch bei Temperaturen von mehr als  $100^\circ$  oberhalb des CURIE-Punktes erhalten bleibt.

In Abb. 10 ist das Ergebnis solcher Messungen dargestellt, wobei das Abbiegen der Funktion  $Q(T)$  bei der Übergangstemperatur deutlich zu sehen ist. Der CURIE-Punkt selbst ist als der Punkt des steilsten Abfalls dieser Funktion zu definieren.

Ausgehend von der Breite des Maximums (111) in den Neutronogrammen des MnO bei der Übergangstemperatur kann man die Abmessung der Bereiche abschätzen, innerhalb derer die Nahordnung bestehen bleibt. Die Rechnung liefert etwa  $50 \text{ \AA}$ .

### 5. Deformation der Strukturen der Antiferromagnetika bei ihrem Übergang in den paramagnetischen Zustand

RUHEMANN zeigte (13), daß bei einer Temperatursenkung bis unter den CURIE-Punkt in der Struktur des MnO gewisse Veränderungen vor sich gehen, die sich in einer Verbreiterung bestimmter Linien in den Röntgenogrammen ausprägen. Spätere Arbeiten (14, 15, 16, 17) zeigten, daß sich das kubisch flächenzentrierte Gitter beim Übergang in den antiferromagnetischen Zustand etwas deformiert, wobei diese Änderungen für verschiedene

Substanzen verschieden ausfallen. Mit anderen Worten: die Gittersymmetrie von Mangan-, Nickel-, Eisen- und Kobaltoxyd ändert sich bei diesem Übergang in verschiedenem Maße.

Bei Abkühlung des NiO bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs zeigte sich (16), daß sein Gitter von der kubischen Symmetrie aus leicht im Sinne einer rhomboedrischen deformiert wird. Das bedeutet, daß die Länge der verschiedenen Raumdiagonalen etwas verschieden wird. Das oben aufgestellte Modell der magnetischen Struktur (Abb. 8b) entspricht eben dieser Änderung der Gittersymmetrie, denn man muß natürlich erwarten, daß die Bindungskräfte sich in den ferro- und in den antiferromagnetischen Ebenen verschieden verhalten. Bei der beschriebenen Deformation des NiO-Gitters wird der Winkel  $\alpha$  des rhomboedrischen Gitters etwas größer als  $60^\circ$  (der äquivalente Winkel des undeformierten Gitters beträgt genau  $60^\circ$ ). Ebenso verhält sich auch das MnO.

Das Eisenoxydgitter erfährt bei einer Abkühlung unter  $203^\circ\text{ K}$  etwa die gleiche Änderung, nur mit dem Unterschied, daß der Winkel  $\alpha$  etwas kleiner als  $60^\circ$  wird.

Im Gegensatz zu den erwähnten Oxyden geht das CoO-Gitter bei einer Abkühlung bis unter den CURIE-Punkt vom kubischen in ein tetragonales über (15). Präzisionsmessungen der Gitterkonstanten des CoO bei  $90^\circ\text{ K}$  lieferten folgende Werte:  $a = 4,2552 \pm 0,0005\text{ \AA}$ ,  $c = 4,2058 \pm 0,0005\text{ \AA}$  und  $c/a = 0,988$ . Bei einer Temperaturerhöhung auf  $203^\circ\text{ K}$  vergrößert sich das Verhältnis auf 0,995, und bei Zimmertemperatur sind alle Abweichungen von der kubischen Symmetrie verschwunden.

Die beschriebenen vier Antiferromagnetika zerfallen also nach der Symmetrieänderung ihres Kristallgitters in drei Gruppen; diese werden gekennzeichnet durch 1. Deformation des kubischen Gitters in ein rhomboedrisches mit einem Winkel  $\alpha$ , der etwas größer als  $60^\circ$  ist [MnO und NiO; zu dieser Gruppe gehört auch das MnS (18)], 2. die gleiche Deformation, aber mit einem Winkel  $\alpha$ , der kleiner ist als  $60^\circ$  (FeO) und 3. Umwandlung des kubischen Gitters in eine tetragonale (CoO). Kennzeichnend ist, daß auch die magnetischen Eigenschaften dieser Gitter in der entsprechenden Beziehung stehen: Analoge magnetische Struktur von MnO und NiO mit reinen magnetischen Spin-Momenten, wesentlicher Beitrag des Bahnmoments beim Co-Ion und anomale magnetische Struktur des FeO. Eine theoretische Erklärung hat jedoch der Zusammenhang zwischen den beschriebenen Effekten bisher noch nicht erhalten.

In derselben Richtung lagen die röntgenographischen Untersuchungen der Antiferromagnetika  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (18) und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (19). Beide Substanzen haben das gleiche Gitter vom Korund-Typ. Die Untersuchungen zeigten, daß die Kompression des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gitters in Richtung der Achse (111) erfolgt, bei  $318^\circ\text{ K}$  merklich wird und bei  $207^\circ\text{ K}$  noch deutlicher zum Ausdruck kommt. Andererseits ließen sich bei dem isomorphen  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , bei dem die magnetische Umwandlung bei  $-20^\circ\text{ C}$  erfolgt, röntgenographisch keine Änderungen beobachten. Im folgenden Paragraphen werden wir auf diese beiden Strukturen näher eingehen.

Auf Grund aller geschilderten Tatsachen kann man heute mit Bestimmtheit sagen, daß Strukturänderungen vom beschriebenen Typ bei einer Tem-

peratursenkung unter den CURIE-Punkt eine nicht wegzudenkende Eigenschaft der antiferromagnetischen Substanzen sind. Die in Tabelle I (dritte Spalte) angegebenen Werte für die CURIE-Punkte verschiedener antiferromagnetischer Stoffe, gewonnen aus röntgenographischen Untersuchungen, widersprechen in keinem Fall den thermischen und magnetischen Messungen.

Es muß gesagt werden, daß früher auch eine Deformation des Kristallgitters von Legierungen bei atomarer Ordnung beobachtet wurde (20). Hierdurch wird wiederum die Analogie zwischen der atomaren und der magnetischen Überstruktur hervorgehoben.

## 6. Die magnetische Struktur des Hämatits ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Im wesentlichen wußte man über die magnetischen Eigenschaften des Hämatits folgendes. Der Hämatit ist antiferromagnetisch unterhalb  $250^\circ\text{K}$ ; oberhalb dieses Punktes bis  $950^\circ\text{K}$  schrieben die verschiedenen Forscher dem

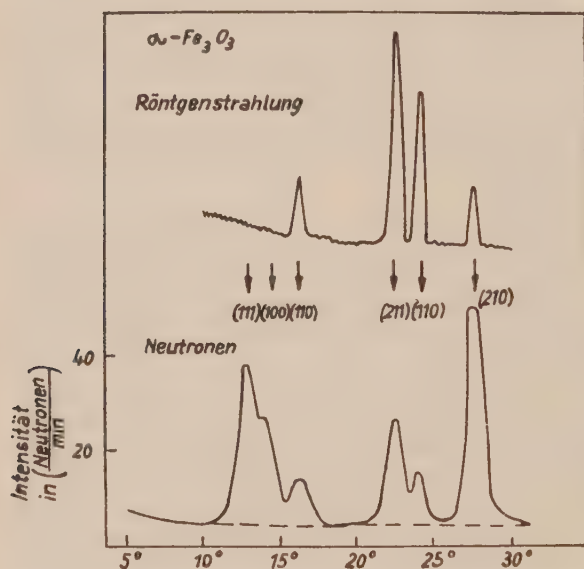


Abb. 11. Neutronogramm des Hämatits; zum Vergleich ist auch ein Röntgenogramm dargestellt.

Hämatit verschiedene magnetische Eigenschaften zu (schwach ferromagnetische oder paramagnetische); diese Eigenschaften ändern sich bei  $950^\circ\text{K}$ , welchen Punkt man auch für den CURIE-Punkt hielt. Diese Temperatur liegt aber außerordentlich nahe am CURIE-Punkt des Magnetits, und mehrere Forscher zweifelten deshalb an seiner Realität.

Die in einem großen Temperaturintervall ( $80$  bis  $1000^\circ\text{K}$ ) aufgenommenen Neutronogramme des Hämatits weisen auf das Vorhandensein eines antiferromagnetischen Gitters im gan-

zen Temperaturbereich, jedoch mit gewissen Unterschieden in den strukturellen Einzelheiten, hin. In Abb. 11 ist auch ein Vergleich eines Neutronogramms mit einem Röntgenogramm des Hämatits dargestellt. Sämtliche Maxima lassen sich identifizieren, wenn man von der atomaren Elementarzelle ausgeht ( $a = 5,42\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 55^\circ 17'$ , mit zwei Molekeln in der Zelle). Die Größe von magnetischer und atomarer Elementarzelle ist also dieselbe. Nimmt man jedoch an, daß sämtliche Eisenatome identisch sind, so können in den Röntgenogrammen die Maxima (111) und (100) nicht auftreten (ver-

gleiche mit dem Neutronogramm). Andererseits können sie sich nur durch die Orientierung ihrer magnetischen Momente unterscheiden, was auf das Vorhandensein antiferromagnetischer Eigenschaften dieser Substanz hinweist. Zur Bestimmung der magnetischen Umwandlungen im Hämatit hat man also die Temperaturabhängigkeit eben dieser magnetischen Maxima zu untersuchen.

Eine Untersuchung bei hohen Temperaturen (bis zu  $1000^\circ \text{K}$ ) zeigte, daß die magnetischen Maxima (111) und (100) auch noch bei diesen Temperaturen vorhanden sind, obwohl ihre Größe sehr abnimmt. Dies deutet darauf hin, daß bei  $950^\circ$  der CURIE-Punkt liegt, dessen Vorhandensein früher stark angezweifelt wurde.

Die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen dagegen zeigten, daß bei  $250^\circ \text{K}$  eine gewisse Veränderung der magnetischen Struktur eintritt, obwohl der Antiferromagnetismus oberhalb und unterhalb dieser Temperatur besteht.

In Abb. 12 sind Neutronogramme gegenübergestellt, die bei  $300$  und  $80^\circ \text{K}$  aufgenommen wurden. Neben dem konstanten Kernmaximum (110) ist deutlich das Verschwinden eines der magnetischen Maxima (111) und die Vergrößerung des anderen, nämlich (100), zu sehen.

Diese Intensitätsänderung der magnetischen Maxima spricht für eine Umorientierung der magnetischen Momente unter Aufrechterhaltung des Antiferromagnetismus im ganzen Temperaturgebiet.

Zur Aufklärung der Einzelheiten der magnetischen Struktur hat man, ebenso wie im Fall des  $\text{MnO}$ , die verschiedenen Hypothesen mit der experimentellen Intensität der Maxima zu vergleichen.

Da sich gezeigt hat, daß die Größe der magnetischen und der atomaren Elementarzelle übereinstimmt, gibt es vier verschiedene Lagen des Eisensatoms in der Zelle, die in Abb. 13 mit A, B, C, D bezeichnet sind. Andererseits sind für die antiferromagnetische Orientierung der Momente zueinander drei Modelle möglich, nämlich das Modell (a)  $+-+ +$ , das Modell (b)

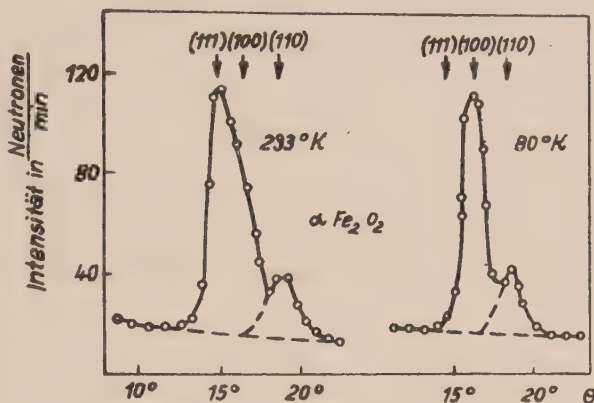
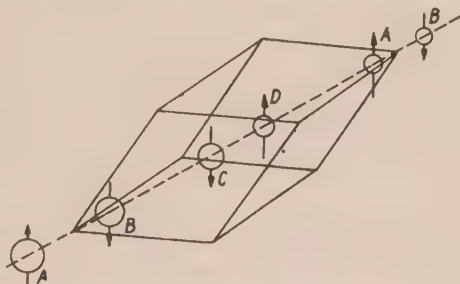


Abb. 12. Neutronogramme des Hämatits bei  $80$  und  $293^\circ \text{K}$ .



○ Eisen-Ionen (die Sauerstoffionen liegen in den Gitterpunkten)

Abb. 13. Elementarzelle des Hämatits

+ + — — und das Modell (c) + — + —. Das Modell (a) bedeutet z. B. daß die Momente der Atome *A* und *D* in die eine und die Momente der Atome *B* und *C* in die andere Richtung zeigen. Wir weisen gleich darauf hin, daß der Strukturfaktor des Modells (c) für die Maxima (111) und (100) verschwindend klein ist und daß folglich dieses Modell aus der Betrachtung ausgeschlossen werden kann.

Wie im Fall des MnO ist der zweite Schritt in der Bestimmung der magnetischen Struktur die Feststellung der Orientierungsrichtung der magnetischen Momente gegenüber dem Kristallgitter. Hier gibt es im wesentlichen drei vernünftige Möglichkeiten:

A. Die magnetischen Momente sind parallel den Kanten der Elementarzelle.

B. Die magnetischen Momente liegen in Richtung der Raumdiagonale der Elementarzelle und stehen somit senkrecht auf den Ebenen (111).

C. Die magnetischen Momente liegen in den Ebenen (111), d. h. senkrecht zur Raumdiagonale und zeigen auf einen der drei nächsten Nachbarn in dieser Ebene.

Für alle diese sechs Fälle wurden theoretisch die Intensitäten der beiden magnetischen Maxima (111) und (100) in Form des differentiellen Wirkungsquerschnitts der magnetischen Streuung am Hämatitmolekül berechnet. In Tabelle III sind die berechneten Werte mit den experimentellen verglichen. Wie man sieht, liefert bei Zimmertemperatur das Modell (a) mit der Orientierung *C* die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, während für tiefe Temperaturen das gleiche Modell mit der Orientierung *B* günstiger ist. Die magnetische Umwandlung bei tiefer Temperatur besteht also in einer Umorientierung der magnetischen Momente aus der Ebene (111) in eine Richtung senkrecht zu diesen Ebenen, die bei abnehmender Temperatur erfolgt.

Tabelle III.

Vergleich der experimentellen Intensitäten der magnetischen Maxima in den Neutronogrammen des Hämatits mit den für die verschiedenen Modelle berechneten Werten ( $d\sigma$  in  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>/Molekel).

(hkl)	Intensität							
	berechnet für das Modell						experimentell	
	(a)			(b)				
	A	B	C	A	B	C		
(111)	1,25	0	4,3	0,23	0	0,81	4,9	< 0,05
(100)	1,40	1,59	0,96	2,32	2,64	1,59	0,91	1,37

Das magnetische Gitter des Hämatits hat bestimmte Eigenschaften, die auch beim MnO-Gitter anzutreffen sind. Stellt man sich die Zellen vor, die der in Abb. 13 dargestellten Zelle benachbart sind, so sieht man, daß die Struktur aus einer Reihe von Ebenen (111) besteht, innerhalb deren alle Momente

parallel orientiert sind (ferromagnetische Ebenen), aber antiparallel zu den Momenten in der benachbarten Ebene. Interessant ist, daß zwischen den Ebenen, die nur Eisenatome enthalten, Ebenen liegen, die nur Sauerstoffatome enthalten. Diese Aufeinanderfolge von ferromagnetischen und unmagnetischen Ebenen beobachtete man auch für die kubischen Oxyde. Nimmt man an, daß die magnetische Struktur des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit der Struktur des Hämatits identisch ist (daß also die magnetischen Momente senkrecht zur Raumdiagonale stehen), so läßt sich die oben beschriebene Deformation des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gitters leicht verstehen. Andererseits ließen sich am Hämatitgitter röntgenographisch keine Änderungen im Gitter feststellen, wenn die Temperatur im Gebiet von  $-20^\circ\text{C}$  geändert wurde, während alles dafür spricht, daß gerade dies zu erwarten sein müßte. Möglicherweise sind noch genauere Experimente zum Nachweis dieser Deformationen erforderlich.

## 7. Die magnetische Struktur des Magnetits

Der Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist ein Ferromagnetikum. Seine Struktur gehört zum Spinell-Typ. Im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Molekül gibt es ein zwei- und zwei dreiwertige Eisenionen; die molekulare Formel des Magnetits kann man folgendermaßen schreiben:

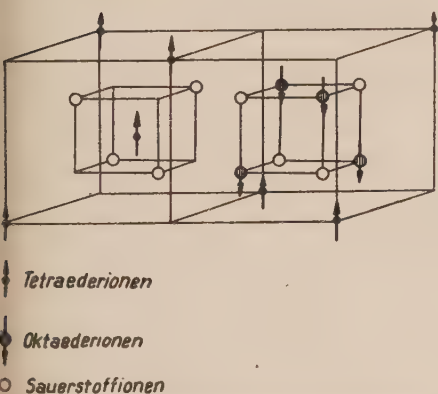
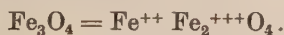


Abb. 14. Zwei Oktanten der Elementarzelle des Magnetits  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

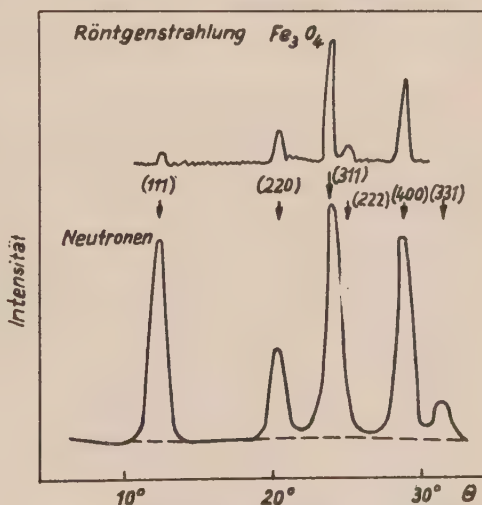


Abb. 15. Neutronenogramm des Magnetits  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Zum Vergleich ist auch ein Röntgenogramm dargestellt.

Die atomare Struktur des Magnetits (Abb. 14) besteht aus den Sauerstoffatomen eines verdoppelten kubisch flächenzentrierten Gitters, das auf 32 Sauerstoffatome 24 Eisenatome enthält, die in den 16 oktaedrischen und 8 tetraedrischen Lücken sitzen [s. z. B. 31)].

Eine der Hypothesen, die zur Erklärung der ferromagnetischen Eigenschaften des Magnetits aufgestellt wurden, nimmt an (22, 23), daß ein Teil der dreiwertigen Eisenionen die Tetraederlücken des Sauerstoffgitters ein-

nimmt, während die übrigen dreiwertigen Ionen zusammen mit den zweiwertigen irgendwie ungeordnet die Oktaederlücken füllen (inverse Spinellstruktur). Alle magnetischen Momente der Ionen in den Tetraederlücken sind ferromagnetisch orientiert, ebenso die Oktaederionen. Gegeneinander sind jedoch diese beiden Gitter antiferromagnetisch orientiert. Die beobachteten ferromagnetischen Eigenschaften beruhen darauf, daß im Gitter doppelt soviel Oktaederionen vorhanden sind wie Tetraederionen.

Außerdem wurden noch mehrere andere Hypothesen über die magnetische Struktur des Magnetits ausgesprochen. Auf neutronographischem Wege konnte man entscheiden, welche von diesen Hypothesen der Wirklichkeit entspricht.

In Abb. 15 ist ein Neutronogramm des Magnetits bei Zimmertemperatur wiedergegeben (24). Da die magnetische und die Kernstreuung inkohärent zueinander sind, kann man die erstere bestimmen, indem man die Kernstreuung aus den Neutronogrammen eliminiert. Da die Amplitude der kohärenten Kernstreuung des Eisens und des Sauerstoffs bekannt sind und man aus röntgenographischen Daten die Struktur des Magnetits kennt, läßt sich die Kernkomponente in den Neutronogrammen leicht bestimmen. Der übrige Teil ist auf die magnetische Streuung zurückzuführen und läßt sich mit einer Theorie der betreffenden magnetischen Struktur vergleichen.

Tabelle IV.

Vergleich der experimentellen Intensitäten der Maxima der Neutronogramme für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mit den nach dem im Text beschriebenen Modell berechneten Werten (Neutronen/Min).

(hkl)	Strukturfaktor	Intensität			
		berechnet			experimentell
		magn.	Kern	gesamt	
(111)	$2 (4 f_T - 4 \sqrt{2} f_O)^2$	902	32	934	860
(220)	$(8 f_T)^2$	125	218	343	360
(311)	$2 (4 f_T + 4 \sqrt{2} f_O)^2$	112	948	1060	1070
(222)	$(-16 f_O + 32 f_S)^2$				
(400)	$(8 f_T - 16 f_O - 32 f_S)^2$	116	649	765	780
(331)	$2 (4 f_T - 4 \sqrt{2} f_O)^2$	94	16	110	135
(422)	$(8 f_T)^2$	20	670	690	700
(333)	$2 (4 f_T + 4 \sqrt{2} f_O)^2$				
(511)	$2 (4 f_T + 4 \sqrt{2} f_O)^2$	32	1692	1724	1730
(440)	$(8 f_T + 16 f_O + 32 f_S)^2$				
(531)	$2 (4 f_T - 4 \sqrt{2} f_O)^2$				

$f_T$ ,  $f_O$  und  $f_S$  sind die Streuamplituden für die Tetraeder-Oktaeder- und Sauerstoffionen

Dieser Vergleich zwischen den experimentellen und den theoretischen Intensitäten der Maxima für das beschriebene Modell ist in Tabelle IV durchgeführt; in dieser Tabelle sind auch die Strukturfaktoren für die verschie-

denen Maxima angegeben. Bei den Rechnungen wurden für die Kernstreuamplituden von Eisen und Sauerstoff als Werte  $0,956$  und  $0,575 \cdot 10^{-12}$  cm benutzt, entsprechend auch der magnetische Formfaktor des zweiwertigen Mangans; die magnetische Streuamplitude wurde nach Formel (10) mit einem Wert  $S = 5/2$  bzw.  $2$  für die Ionen  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Fe}^{++}$  bestimmt. Die befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment bestätigt das oben beschriebene Modell der magnetischen Struktur des Magnetits. Andererseits kann man auf Grund der beträchtlichen Diskrepanz der Ergebnisse der Rechnungen für die übrigen Modelle (beispielsweise für die normale Spinstruktur) mit dem Experiment annehmen, daß die übrigen Hypothesen nicht zutreffen.

Man weiß auch, daß der Magnetit gewisse interessante Änderungen in seinen magnetischen und elektrischen Eigenschaften erfährt, wenn man die Temperatur unter  $120$  bis  $150^\circ$  K senkt. Diese Erscheinungen hat man damit erklärt, daß sich die  $\text{Fe}^{+++}$ - und  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen in oktaedrischen Lagen anordnen (25). Die neutronographische Analyse zeigte keine Strukturänderungen des Magnetits bei seiner Abkühlung. Dieses Ergebnis widerspricht aber der Vermutung über die Neuordnung nicht, die im Magnetit sehr schwierig zu beobachten wäre, da das Streuvermögen der zwei- und der dreiwertigen Eisenionen fast gleich ist (ähnlich wie röntgenographisch eine Ordnung in Legierungen aus Elementen mit nahe benachbarten Ordnungszahlen schwer festzustellen ist).

### 8. Experimente mit magnetisiertem Versuchskörper

Die magnetische Komponente der Neutronenstreuung hängt nach Gleichung (9) von der Orientierung des Streuvektors  $\vec{e}$  (8) zum Vektor des magnetischen Moments der Ionen  $\vec{\kappa}$  ab. In ferromagnetischen Stoffen läßt sich deren Richtung durch Anlegen eines hinreichend großen äußeren Feldes beeinflussen. Hierbei muß die magnetische Streuung wesentlich von Größe und Richtung dieses äußeren Magnetfeldes abhängen. Durch Vergleich der Intensitäten der Neutronenstreuung bei nach Größe und Richtung verschiedenen Feldern mit den theoretischen Berechnungen kann man die magnetische Komponente der Streuung sehr genau bestimmen. Dies ist äußerst wichtig, wenigstens für die Bestimmung der Kernstreuamplitude magnetischer Atome.

Zur experimentellen Durchführung von Untersuchungen über Neutronenstreuung an magnetisierten Proben wurde in einem gewöhnlichen Spektrographen ein Elektromagnet montiert, der zwischen den Polen ein Feld von  $8000$  Oersted lieferte (24). Für die magnetische Neutronenbeugung sind am interessantesten folgende beiden Orientierungen des Magnetfeldes: 1. Das Feld steht senkrecht zum Streuvektor ( $\vec{e} \perp \vec{\kappa}$ ); für diese Orientierung ist  $q_1^2 = 1$  und 2. das Feld ist parallel zum Streuvektor ( $\vec{e} \parallel \vec{\kappa}$ ), d. h.  $q_1^2 = 0$ . Zu diesen Messungen muß man noch die Ergebnisse bei fehlendem Feld hinzunehmen ( $q_0^2 = 2/3$ ). Andererseits folgt aus Gleichung (9), daß man zur Untersuchung der magnetischen Effekte nach Möglichkeit diejenigen Maxima verwenden sollte, die die größte magnetische und die kleinste Kernkomponente

haben. Aus Tabelle IV geht hervor, daß das Maximum (111) des Magnetits gerade von dieser Art ist; es wurde auch für dieses Experiment herangezogen.

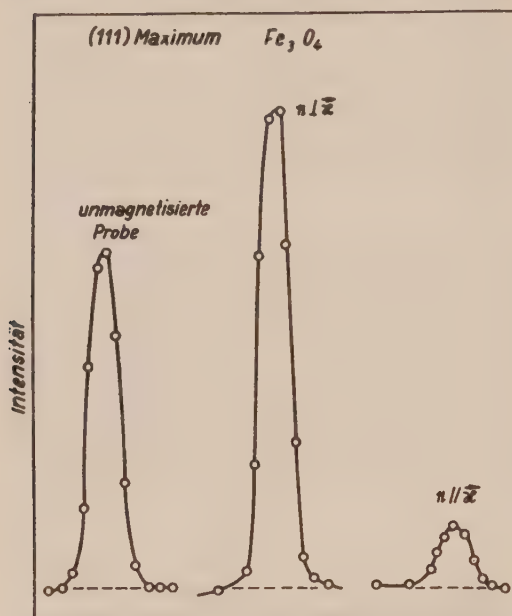


Abb. 16. Maximum (111) im Neutronogramm des Magnetits  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , bei verschiedenen Orientierungen des Feldes und ohne Feld.

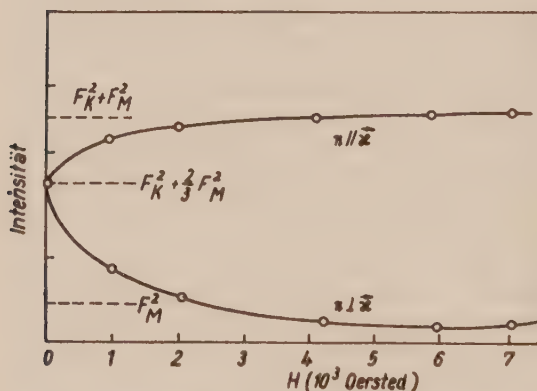


Abb. 17. Abhängigkeit der Neutronenstreuung von Größe und Richtung des Magnetfeldes (Maximum (111) des Magnetits).

zwei Theorien, die mit dem Vektor  $q$  arbeiten, nachweisen. Nach einer dieser Theorien (26) ist das Quadrat dieses Vektors

$$q^2 = 1 - \cos^2 \alpha = \sin^2 \alpha, \quad (12)$$

In Abb. 16 ist dieses Maximum bei verschiedenen Richtungen des Magnetfeldes und ohne Feld dargestellt. Man sieht, daß sich seine Intensität hierbei stark ändert.

In Abb. 17 sind die Daten, die man für die beiden Orientierungen bei Variation der Feldstärke erhält, zusammengefaßt. Ohne Feld ist der gesamte differentielle Querschnitt gleich  $F_K^2 + 2/3 F_M^2$ . Bei Vergrößerung der Feldstärke und bei zum Streuvektor paralleler Feldrichtung geht die Größe  $q_{\parallel}^2$  gegen Null, und der Querschnitt nimmt den rein durch die Kerne bedingten Wert an. Liegt das Feld dagegen senkrecht zum Streuvektor, so geht  $q_{\perp}^2$  gegen Eins, und der Querschnitt wird gleich der Summe von Kern- und magnetischem Querschnitt. Die Kernstreuung ( $F_K$ ) ist für das Maximum (111) des Magnetits bedeutend kleiner als die magnetische ( $F_M$ ), was mit dem berechneten Strukturfaktor hierfür gut übereinstimmt. In Abb. 17 ist der Sättigungseffekt, der die Grenzorientierung der Momente in starken Feldern kennzeichnet, gut sichtbar.

Mit Hilfe der beschriebenen Experimente konnte man die Richtigkeit einer von

nach der anderen (27)

$$q^2 = \cos^2 \alpha. \quad (13)$$

Zur Nachprüfung wurde dasselbe Maximum verwendet. Nach Durchführung sämtlicher Korrekturen wurde der differentielle Streuquerschnitt auf die Werte von  $q^2$  umgerechnet, und zwar für vier Winkel  $\alpha: 0^\circ, 23^\circ, 54^\circ$  und  $90^\circ$ . Diese Größen  $q^2$ , normiert mit Hilfe der Größe  $q_{\text{unordn}}^2 = 2/3$  für die nicht magnetisierte Probe sind in Abb. 18 zusammen mit den beiden theoretischen Kurven, die den Gleichungen (12) und (13) entsprechen, dargestellt. Man sieht, daß das Experiment die Theorie, die sich auf die Größe  $q^2 = \sin^2 \alpha$  stützt, vollauf bestätigt.

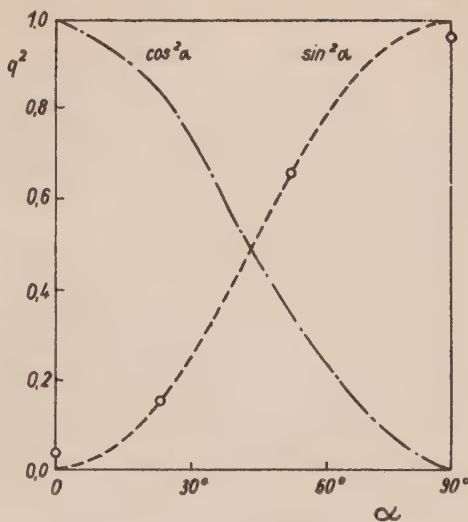


Abb. 18. Abhängigkeit der Größe  $q^2$  von  $\alpha$ .

Übersetzt von H. VOGEL

### Literatur

- (1) DANILOW, W. I., Streuung von Röntgenstrahlung in Flüssigkeiten, Allg. wiss. Techn. Verl. 1935.
- (2) HALPERN, O., und JOHNSON, M. H., Phys. Rev. **55**, 898, 1939.
- (3) SLOTNICK, M., Phys. Rev. **83**, 1226, 1951.
- (4) OSEROW, R. P., Uspechi Fiz. Nauk **45**, 481, 1951.
- (5) SHULL, C. G., STRAUSSER, W. A., und WOLLAN, E. O., Phys. Rev. **83**, 333, 1951.
- (6) SHULL, C. G., und WOLLAN, E. O., Phys. Rev. **81**, 527, 1951.
- (7) SQUIRE, C. F., Phys. Rev. **56**, 922, 1939.
- (8) LANDAU, L. D., Phys. Zeits. Sowj. **4**, 675, 1934.
- (9) KOEHLER, W., WOLLAN, E. O., und SHULL, C. G., Phys. Rev. **79**, 395, 1951.
- (10) NIX, Rev. Mod. Phys. **10**, 1, 1938.
- (11) Uspechi Fiz. Nauk **45**, 645, 1951.
- (12) GERLACH, W., Uspechi Fiz. Nauk **23**, 368, 1940.
- (13) RUHEMANN, B., Phys. Zeits. Sowj. **7**, 590, 1935.
- (14) ROOKSBY, H. P., Nature **152**, 304, 1943.
- (15) ROOKSBY, H. P., und TOMBS, N. C., Nature **165**, 442, 1950.
- (16) ROOKSBY, H. P., Acta Cryst. **1**, 226, 1948.
- (17) GREENWALD, S., und SMART, J. S., Nature, **166**, 523, 1950.
- (18) GREENWALD, S., und SMART, J. S., Phys. Rev. **82**, 113, 1951.
- (19) MORIN, F. J., Phys. Rev. **78**, 819, 1950.
- (20) JOHNSON, C. H., und LINDE, J., Ann. der Physik **82**, 449, 1927.
- (21) ORMONT, B. F., Struktur anorg. Substanzen 1950.
- (22) VERWEY, E. J. W., und HEIMANN, E. L., J. Chem. Phys. **15**, 174, 1947.
- (23) NEEL, L., Ann. de Physique **3**, 137, 1948.
- (24) SHULL, C. G., WOLLAN, E. O., und KOEHLER, W. C., Phys. Rev. **84**, 912, 1951.
- (25) VERWEY, E. J. W., HAAYMAN und ROMELIJN, J. Chem. Phys. **15**, 181, 1947.
- (26) SCHWINGER, J. S., Phys. Rev. **51**, 544, 1937.
- (27) BLOCH, F., Phys. Rev. **51**, 994, 1937.



## Spinorrechnung und ihre Anwendung in der Theorie der Elementarteilchen

Von F. CAP

In letzter Zeit hat sich die Spinorrechnung immer mehr als das ideale Hilfsmittel für die Beschreibung von Elementarteilchen erwiesen. Der Grund hierfür liegt darin, daß man nun immer mehr dazu übergeht, von der speziellen Art des betrachteten Elementarteilchens möglichst unabhängige Aussagen zu machen. Nun kann man zwar Bosonen, die in der Feldtheorie der Elementarteilchen durch Tensoren dargestellt werden, auch durch Spinoren beschreiben (da sich alle Tensoren durch bestimmte Spinoren ausdrücken lassen), aber da Spinoren nicht durch Tensoren darstellbar sind, können Fermionen nur mittels Spinoren beschrieben werden.

Eine allgemeine Theorie der Elementarteilchen, wie sie etwa von HEISENBERG (1) vorgeschlagen wurde, ist daher nur mit Hilfe von Spinoren möglich. Seit den grundlegenden Arbeiten von VAN DER WAERDEN (2), WEYL (3) sowie LAPORTE und UHLENBECK (4) ist bereits geraume Zeit vergangen, in der gewisse Ergänzungen und viele Anwendungsbeispiele gefunden wurden. Deshalb und da die Spinorrechnung noch immer so manchem Physiker unbekannt ist, ist der Verfasser gerne der Einladung der Redaktion gefolgt, einen Bericht über Spinorrechnung und ihre Anwendungen in der Theorie der Elementarteilchen zu schreiben.

### I. Koordinatentransformationen und Gruppenbegriff

In der gewöhnlichen Vektorrechnung werden Tensoren und Vektoren durch ihre Transformationseigenschaften definiert; in ähnlicher Weise können auch Spinoren durch ihr Verhalten bestimmten Transformationen gegenüber definiert werden. Um diese Zusammenhänge besser übersehen zu können, betrachten wir *homogene lineare Transformationen* der Koordinaten des  $R_3$ . Seien  $x_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) die alten und  $x'_l$  die neuen Koordinaten, so stellt

$$x'_l = c_l^k x_k, \quad \text{wo} \quad |c_l^k| \neq 0 \quad (l = 1, 2, 3) \quad (1)$$

eine homogene lineare Koordinatentransformation dar. (Wir gebrauchen in dieser Arbeit durchgehend die Regel, daß über doppelt vorkommende

Indizes, die verschieden hoch stehen, zu summieren ist, also  $c^k x_k \equiv \sum_{k=1}^3 c^k x_k$ .)

Durch (1) wird der Ortsvektor  $x_l$  ( $x, y, z$ ) definiert; Koordinaten, die sich wie (1) transformieren, nennt man *kovariante Koordinaten*.

Sogenannte *kontravariante Koordinaten* werden durch

$$x^k = x'^l c_l^k \quad (2)$$

definiert. Die neun Parameter  $c_l^k$  können also sowohl kovariante als auch kontravariante Koordinaten (bzw. Ortsvektoren) definieren. Auch Tensoren können so definiert werden, z. B.

$$T^{kl} = T'^{mn} c_m^k c_n^l \quad \text{usw.} \quad (1a)$$

Manche Koordinatensysteme sind *orthogonal*, d. h. ihre Achsen stehen aufeinander senkrecht, und Abstände können mittels des pythagoräischen Lehrsatzes berechnet werden. Lineare Transformationen vermitteln affine Abbildungen, d. h. es tritt eine Dehnung und eine Drehung (eventuell verbunden mit einer Spiegelung) auf: aus einer Kugel  $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$  wird im gestrichenen Koordinatensystem ein Ellipsoid, dessen Achsen nicht mit den Koordinatenachsen zusammenfallen. Solche lineare Transformationen, die keine Dehnung beinhalten, bei denen also die positiv definite quadratische Form

$$x^2 + y^2 + z^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = \text{const} \quad (3)$$

invariant bleibt, nennt man *orthogonale Transformationen*. Ganz allgemein ist schon

$$x'_i x'^i = x_k x^k = \text{const} \quad (4)$$

eine Invariante; aus ihr ergibt sich sofort (3), wenn kovariante und kontravariante Koordinaten zusammenfallen. In orthogonalen Koordinatensystemen ist dies gemäß der geometrischen Bedeutung von kovarianten und kontravarianten Koordinaten (s. Abb. 1) stets der Fall. Da orthogonale Transformationen stets wieder zu orthogonalen Koordinatensystemen führen, können wir bei ausschließlicher Verwendung solcher Transformationen stets kontravariante und kovariante Koordinaten gleichsetzen. Um dies explizit durchführen zu können, benötigen wir noch die Umkehrtransformation von (1). Bezeichnen wir mit  $c'^k_l$  die Elemente der Umkehrtransformation (reziproke Matrix), so ergibt sich

$$x_i = c'^k_i x'_k \quad (5)$$

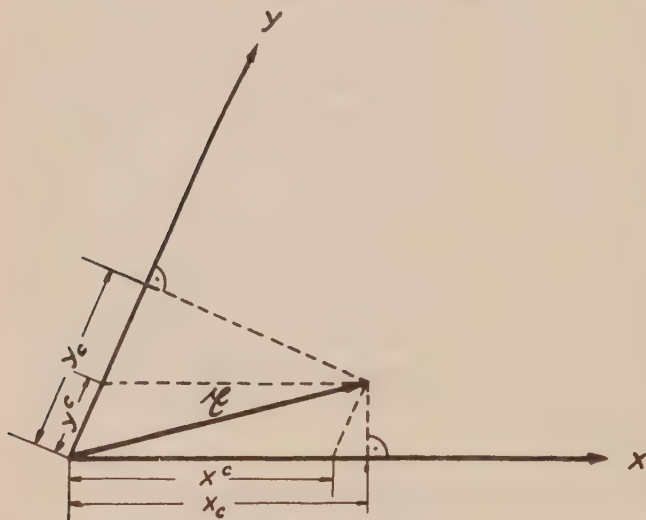


Abb. 1. Kontravariante ( $x'$ ,  $y'$ ) und kovariante ( $x_c$ ,  $y_c$ ) Koordinaten.

Setzen wir nun (5) und (2) gleich, so müssen noch vorher die Indizes vertauscht werden, d. h. die die Transformation darstellende Matrix muß durch die zu ihr transponierte Matrix ersetzt werden. Man erhält dann

$$x_l = c_l^k x'_k = x'^l = x'^k c_k^l \quad (6)$$

oder als Bedingung für eine orthogonale Transformation

$$c_l^k = c_k^l, \quad (7)$$

d. h. die Elemente der reziproken Transformationsmatrix sind bei einer orthogonalen Transformation gleich den Elementen der transponierten Matrix, oder auch

$$c_l^k c_m^k = \delta_{lm} \quad k, l = 1, 2, 3 \quad (8)$$

die sogenannten *Orthogonalitätsrelationen*.

Alle linearen homogenen Transformationen, deren Matrixelemente  $c_l^k$  den Orthogonalitätsrelationen genügen, stellen reine Drehungen (bzw. Drehungen mit Spiegelungen um den Ursprung) dar.

Im  $R_3$  gibt es 6, im  $R_4$  10 solche Orthogonalitätsrelationen; es verbleiben daher nur 3 bzw. 6 freie Parameter, die den Drehwinkeln (bzw. den cos dieser Winkel) entsprechen.

Es ist nun zweckmäßig, auf diese Transformationen den Gruppenbegriff anzuwenden, da der innere Zusammenhang zwischen Tensoren und Spinoren nur im gruppentheoretischen Rahmen klar wird. Unter einer *Gruppe* versteht man eine Menge von Dingen (Elementen) irgendwelcher Art (z. B. Zahlen, Transformationen), die die folgenden vier Voraussetzungen erfüllen:

1. Jedem Paar von Elementen  $A, B$  ist ein Produkt  $AB$  zugeordnet, das selbst wieder zur Gruppe gehört.
2. Es gilt das Assoziativgesetz  $(AB)C = A(BC)$ .
3. Es gibt ein Einselement, 1 oder  $E$ , so daß  $EA = AE = A$ .
4. Jedes Element besitzt ein zu ihm inverses Element  $A^{-1}$ , so daß  $A^{-1}A = AA^{-1} = E$ .

Man sieht nun leicht ein, daß alle linearen Transformationen eine solche Gruppe bilden. Sei  $\mathfrak{x}$  bzw.  $\mathfrak{x}'$  der Ortsvektor und  $C$  die aus den Elementen  $c_l^k$  aufgebaute Transformationsmatrix, so kann man ja statt (1) schreiben

$$\mathfrak{x}' = C\mathfrak{x} \quad (1a)$$

Man kann nun mittels der Gesetze der Matrizenrechnung leicht beweisen, daß alle linearen Transformationen eine Gruppe bilden. Innerhalb dieser Gruppe bilden dann die orthogonalen Transformationen mit positiver Determinante  $|C| = +1$  eine *Untergruppe*. Aus den Orthogonalitätsbedingungen (8) folgt nämlich, daß die Determinante einer orthogonalen Transformation stets den Wert  $\pm 1$  besitzt. Man kann nun zeigen, daß die Transformationen mit der Determinante  $+1$  geometrisch reine Drehungen darstellen; diese Transformationen stellen die Gruppe der Drehungen im  $R_n$  dar, die mit  $\mathfrak{d}_n$  bezeichnet wird. Die orthogonalen Transformationen mit negativer Deter-

minante hingegen bilden keine Untergruppe der Gruppe der linearen Transformationen, sondern, wie man sich ausdrückt, eine Restklasse. Die orthogonalen Transformationen mit negativer Determinante beinhalten nämlich noch Spiegelungen. Durch zwei aufeinanderfolgende Transformationen dieser Art kommt man aber, da die beiden negativen Vorzeichen ein Plus ergeben, aus der Restklasse heraus; mit anderen Worten: diese Transformationen erfüllen nicht die Voraussetzung 1.

Wir haben bisher vorausgesetzt, daß die Koordinaten und die Parameter (Matrixelemente) reelle Größen sind. Nun wollen wir, ohne zunächst auf die physikalische Bedeutung näher einzugehen, komplexe Koordinaten und komplexe Matrixelemente betrachten. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf einen zweidimensionalen Raum  $u_l$ ,  $l = 1, 2$ . Statt (1) schreiben wir

$$u'_l = b_l^k u_k, \quad |b_l^k| \neq 0, \quad k, l = 1, 2. \quad (9)$$

Das, was im reellen Gebiet die orthogonalen Transformationen sind, sind im komplexen die unitären („komplex-orthogonalen“) Transformationen. Die Elemente dieser unitären zweireihigen Matrizen gehorchen den 5 Unitäritätsrelationen, die wir in diesem einfachen Fall auch explizit so schreiben können:

$$\begin{aligned} b_1^{*1} &= b_2^2 & b_1^{*2} &= -b_2^1 & b_1^1 b_2^2 - b_1^2 b_2^1 &= 1, \\ b_2^{*1} &= -b_1^2 & b_2^{*2} &= b_1^1 \end{aligned} \quad (10)$$

was auch direkt aus der Matrixgleichung  $\tilde{B}^* = B^{-1}$  und  $|B| = 1$  folgt. Es stehen also nur drei freie Parameter zur Verfügung — interessanterweise gerade genau so viel wie bei der Drehung im  $R_3$ .

Eigentlich ist der Begriff der Gruppe rein abstrakt. Die „reellen Dinge“ (z. B. Zahlen, Transformationen), die die Gruppe „verwirklichen“, nennt man die Verwirklichung oder *Darstellung* der Gruppe. Betrachtet man z. B. die lineare orthogonale Gruppe mit positiver Determinante (Drehungsgruppe)  $\mathfrak{d}$ , so bilden alle linearen orthogonalen Transformationen mit positiver Determinante solche Darstellungen. Es ist also die Drehung des 2, 3, 4 . . .  $n$ -dimensionalen Raumes eine  $n$ -dimensionale Darstellung dieser Gruppe. Nun kann es aber vorkommen, daß es zwei (oder mehrere) Systeme von Transformationen gibt, die ein und dieselbe abstrakte Gruppe darstellen. Sind diese beiden Darstellungen *getreu*, d. h. entsprechen verschiedenen Elementen der Gruppe auch verschiedene Transformationen, dann kann man diese beiden Darstellungen nicht mehr voneinander unterscheiden, sie sind *äquivalent*. Andererseits kann es auch vorkommen, daß zwei zunächst als verschieden vorausgesetzte abstrakte Gruppen eine gleiche innere Struktur besitzen. Solche Gruppen mit gleicher innerer Struktur nennt man *isomorph* und definiert:

Wenn jedem Element  $A$  einer Gruppe  $\mathfrak{G}$  ein Element  $A'$  der Gruppe  $\mathfrak{G}'$  so zugeordnet ist, daß dem Produkt  $AB$  das Produkt  $A'B'$  entspricht, wird hierbei jedes Element von  $\mathfrak{G}'$  mindestens einmal auch als zugeordnetes Element  $A'$  herangezogen, und entsprechen verschiedenen  $A, B$  auch stets verschiedene  $A', B'$ , so heißen die Gruppen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{G}'$  isomorph. Isomorphe Gruppen unterscheiden sich durch nichts als eine andere „Benennung“

ihrer Elemente. Die Isomorphie von konkreten Gruppen — also von Darstellungen, z. B. von Transformationen — läßt sich durch die Methoden der Gruppentheorie untersuchen — wir wollen hier ohne diese Hilfsmittel beweisen, daß die Darstellung der Drehungsgruppe im  $R_3$ , nämlich die Transformation (1) mit der Darstellung der unitären Gruppe  $u_2$ , nämlich (9) isomorph ist (bzw. nur homomorph, worauf wir später zurückkommen).

Wir drücken hierzu die gewöhnlichen reellen Koordinaten  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$  durch die komplexen  $u_1$ ,  $u_2$ ,  $u_1^*$ ,  $u_2^*$  aus:

$$\begin{aligned} x &= u_2 u_1^* + u_1 u_2^* & x' &= u_2' u_1'^* + u_1' u_2'^* \\ y &= \frac{1}{i} (u_2 u_1^* - u_1 u_2^*) & y' &= \frac{1}{i} (u_2' u_1'^* - u_1' u_2'^*) \\ z &= u_1 u_1^* - u_2 u_2^* & z' &= u_1 u_1^* - u_2' u_2'^* \end{aligned} \quad (11)$$

Zunächst kann man durch explizites Ausrechnen leicht zeigen, daß der gegenüber der Drehungsgruppe  $d_3$  uns schon bekannten Invarianz der Form  $A = x^2 + y^2 + z^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$  die Invarianz der Form

$$A = u_1^2 u_1'^* + 2 u_1 u_2 u_1'^* u_2^* + u_2^2 u_2'^* = u_1'^2 u_1'^* + 2 u_1' u_2' u_1'^* u_2'^* + u_2'^2 u_2'^*$$

gegenüber der unitären Gruppe  $u_2$  entspricht. Außerdem kann man aber auch die direkte Äquivalenz der beiden Transformationen (1) und (9) beweisen. Der Ortsvektor  $(x, y, z)$  erleidet sowohl bei der Darstellung (1) von  $d_3$  als auch bei der Darstellung (9) von  $u_2$  Drehungen, da nur bei Drehungen (und Spiegelungen) der Abstand  $x^2 + y^2 + z^2$  invariant bleibt. Es kommt nun wegen der Äquivalenz der Darstellungen bzw. wegen der Isomorphie der abstrakten Gruppen  $d$  und  $u$  jede reelle Drehung des Raumes  $R_3$  in der Darstellung von  $u_2$  vor. Bekanntlich kann man jede beliebige Drehung durch zwei aufeinander folgende Drehungen mit den Drehwinkeln  $\beta$  und  $\gamma$  um die  $y$ - bzw.  $z$ -Achse darstellen. Sei etwa die erste Drehung

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \beta + z \sin \beta \\ y' &= y \\ z' &= -x \sin \beta + z \cos \beta \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

(woraus man übrigens durch Vergleich mit (1) die Werte der  $c_i^k$  ablesen kann) und sei die zweite Drehung

$$\left. \begin{aligned} x'' &= x' \cos \gamma - y' \sin \gamma \\ y'' &= x' \sin \gamma + y' \cos \gamma \\ z'' &= z' \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

so kann man durch explizites Ausrechnen zeigen, daß diesen Drehungen die unitären Transformationen

$$\left. \begin{aligned} u_1' &= u_1 \cos \frac{\beta}{2} - u_2 \sin \frac{\beta}{2} \\ u_2' &= u_1 \sin \frac{\beta}{2} + u_2 \cos \frac{\beta}{2} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

bzw.

$$\left. \begin{aligned} u_1'' &= e^{-\frac{i\gamma}{2}} u_1' \\ u_2'' &= e^{+\frac{i\gamma}{2}} u_2' \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

äquivalent sind. (Beim Beweis beachte man die goniometrischen Beziehungen  $\sin \beta = 2 \sin \frac{\beta}{2} \cos \frac{\beta}{2}$ ,  $\cos \beta = 1 - 2 \sin^2 \frac{\beta}{2}$ ,  $\cos^2 \frac{\beta}{2} = 1 - \sin^2 \frac{\beta}{2}$ ).

Da nun die Determinante der unitären Transformationen stets  $+1$  ist, enthalten diese nur reine Drehungen; Spiegelungen des  $R_3$  sind nicht darunter. Nun wissen wir aber, daß wir die Gesamtheit aller Drehungen (aller orthogonalen Transformationen) in zwei Klassen einteilen können; der Übergang von der einen zur anderen Klasse, von denen eine eine echte Untergruppe ist (reine Drehungen ohne Spiegelungen), erfolgt durch eine Drehspiegelung, der Übergang von einem zu einem anderen Element innerhalb der Klasse erfolgt durch reine Drehungen. Es gehören demnach zu jeder Darstellung der unitären Gruppe zwei Drehungen; die Darstellungen der unitären Gruppe sind daher zweideutige Darstellungen der Drehungsgruppe. Es entsprechen somit verschiedenen  $A$ ,  $B$  nicht immer verschiedene  $A'$ ,  $B'$ , und die Gruppen  $\mathfrak{d}$  und  $\mathfrak{u}$  sind nicht isomorph, sondern wie man sagt nur *homomorph* zueinander.

Lineare reelle Transformationen definieren Vektoren und Tensoren in euklidischen Räumen, lineare orthogonale Transformationen definieren diese Größen in cartesischen Koordinatensystemen. Bekanntlich kann man Vektoren und Tensoren noch in allgemeineren Räumen, z. B. in RIEMANNschen Räumen mittels allgemeinerer Transformationen definieren, doch interessiert uns dies hier nicht. Gehen wir nämlich von linearen Transformationen ab, so ergeben sich beim Übergang von dem einen zum anderen System Kräfte, und wir kommen ins Gebiet der allgemeinen Relativitätstheorie.

Da jedoch die Theorie der Elementarteilchen nur im Rahmen der speziellen Relativitätstheorie aufgebaut wird, können wir uns auf lineare Transformationen beschränken. Durch das Relativitätsprinzip wird nun, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, die Mannigfaltigkeit dieser Transformationen noch etwas weiter eingeschränkt.

Das *Substrat* einer Darstellung nennen wir das, was die betreffende Transformation definiert. So ist die Transformation (1) eine dreidimensionale Darstellung der linearen Gruppe im  $R_3$ , der Gruppe  $c_3$ , und ihr Substrat ist der Dreiervektor  $(x, y, z)$ , der gewöhnliche Ortsvektor. Neben der dreidimensionalen Darstellung von  $c_3$  durch eine dreireihige quadratische Matrix mit den Elementen  $c_l^k$  gibt es aber noch höher dimensionale Darstellungen, denn nicht nur  $x^l x_l$  ist eine Invariante gegenüber Drehungen, sondern auch z. B.  $T^{kl} T_{kl}$ . Wir fragen nun, von welcher Darstellung von  $c_3$  der Tensor  $T_{kl}$  ( $k, l = 1, 2, 3$ ) das Substrat ist. Das Transformationsgesetz haben wir schon angeschrieben; man ersieht daraus (1a), daß dann, wenn  $T_{kl} = T_{lk}$  ist, 81 verschiedene Koeffizienten zur Definition notwendig sind. Der Tensor zweiter

( $f$ -ter) Stufe im  $R_3$  ( $R_n$ ) besitzt ja

$$3^2 = 9 \text{ bzw. } n^f \quad (16)$$

linear unabhängige Komponenten; sein Verhalten gegenüber allgemeinen linearen Transformationen wird durch 81 ( $n^{2f}$ ) Parameter festgelegt. Man kann dies leicht einsehen: Die Parameter  $c_m^k$  in (1a) sind, da  $k, m = 1, 2, 3$ , neun Stück, ebenso die  $c_n^l$ . Es gibt also 81 Produkte. Diese 81 Elemente kann man aber auch als neunreihige quadratische Matrix schreiben:

Sei  $\varrho = 1, 2, 3 \dots 9$  für  $kl = 11, 12, 13 \dots 33$ , so kann man (1a) in einem fiktiven 9 (bzw.  $n'$ ) dimensionalen Raum anschreiben

$$T^e = T'^{\sigma} a_{\sigma}^e \quad (1b)$$

Diese Transformation kann dann entweder als 9-dimensionale Darstellung der Gruppe  $c_3$  (lineare Gruppe im  $R_3$ ) oder als die niedrigst dimensionale Darstellung der Gruppe  $c_9$  (lineare Gruppe im  $R_9$ ) angesehen werden.

Tensoren sind das Substrat der linearen Gruppe bzw. der ihrer orthogonalen Untergruppe, der Drehungsgruppe. Man kann diese Tensoren im  $R_3$  durch die Gruppe  $c_3$  bzw.  $d_3$ , im  $R_4$  durch die Gruppe  $c_4$  bzw.  $d_4$  definieren. Tensoren mit  $f$  Indices nennt man Tensoren der Stufe  $f$ ; Tensoren 0-ter Stufe heißen Skalare (Invariante); sie bleiben bei allen Transformationen ungeändert. Tensoren erster Stufe heißen Vektoren und bilden das Substrat der jeweiligen niedrigst dimensional Darstellung; im  $R_3$  ( $R_4$ ) werden Vektoren durch 9 (16) Parameter, also durch die quadratischen dreireihigen (vierreihigen) Matrizen der drei (bzw. vier) dimensional Darstellung von  $c_3$  ( $c_4$ ) definiert. Die niedrigst dimensionale Dimension einer Darstellung ist ja gleich der Dimensionszahl. Tensoren vom Rang  $f$  im  $R_n$  werden durch  $n^f$  dimensionale Darstellungen, also durch  $n^f$ -reihige quadratische Matrizen mit  $n^{2f}$  Matrixelementen dargestellt.

Spinoren sind das Substrat der unitären Gruppe im  $R_2$ . Spinoren der Stufe 0 sind Skalare; Spinoren der Stufe 1, etwa der Ortsspinor  $u_l$ ,  $l = 1, 2$  in (9), das Substrat der niedrigst-dimensionalen, im  $R_2$  zweidimensionalen Darstellung [zweireihige unitäre Matrizen mit den 4 Elementen  $b_l^k$ , eingeschränkt durch (10)] und Spinoren höherer Stufe (Ranges) sind das Substrat höherdimensionaler Darstellungen der unitären Gruppe. Wie (11) zeigt, transformiert ein Vektor sowie ein spezielles Produkt von Spinoren 1. Ranges, also so wie gewisse Spinoren zweiten Ranges. Gewisse, aber nicht alle Spinoren wird man daher durch Tensoren darstellen können, während umgekehrt alle Tensoren durch Spinoren darstellbar sein werden.

## II. Die LORENTZ-Transformation

Da wir in der Wahl des Koordinatensystems frei sind und daher die  $x$ -Achse stets in Richtung der Bewegung des zweiten Systems legen können, verwenden wir die vereinfachte Form der LORENTZ-Transformation

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{vt' + x'}{\sqrt{1 - \beta^2}} & y &= y' \\ t &= \frac{t' + \frac{v}{c^2} x'}{\sqrt{1 - \beta^2}} & z &= z' \end{aligned} \right\} \quad \beta = \frac{v}{c} \quad (17)$$

Wie man durch Vergleich mit (1) erkennt, ist die LORENTZ-Transformation eine lineare Transformation — das muß auch so sein, da nichtlineare Terme, deren zweite (z. B. zeitliche) Ableitungen nicht mehr verschwinden, zu Beschleunigungen (Kräften) Anlaß geben, die spezielle Relativitätstheorie aber nur auf zueinander mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegte Bezugssysteme anwendbar ist.

Nicht nur (17), sondern auch die volle LORENTZ-Transformation kann man also als lineare Transformation des  $R_4$  schreiben

$$x_l = c_l^k x'_k \quad k, l = 1 \dots 4. \quad (18)$$

Durch Vergleich mit (17) erkennt man, daß diese Transformation zwar symmetrisch ist, d. h.  $c_l^k = c_k^l$  — die Transformationsmatrix ist gleich ihrer transponierten Matrix —, aber die Orthogonalitätsrelationen (8) werden von den Parametern der Transformation (18) nicht erfüllt. Die Transformation (18) besitzt daher keine invariante positive definite quadratische Form als Substrat; hingegen läßt sie, wie man leicht zeigen kann, die indefinite quadratische Form  $x^2 - c^2 t^2$  bzw.  $x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$  invariant. Diese Form beschreibt die Lichtausbreitung, und ihre Invarianz besagt, daß sich das Licht in mit der konstanten Geschwindigkeit  $v$  relativ zueinander bewegten Systemen nach dem selben Gesetz ausbreitet (MICHELSON-Versuch!). Mit Hilfe eines von MINKOWSKY vorgeschlagenen rein formalen Tricks, nämlich der Zuordnung

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z, \quad x_4 = ict \quad (19)$$

kann man nun die LORENTZ-Transformation als orthogonale Transformation, also als Drehung anschreiben und die indefinite Form  $x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$  in die definite Form  $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2$  verwandeln. Mit

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \cos \varphi, \quad \frac{-i\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \sin \varphi \quad (20)$$

kann man (17) als Drehung anschreiben:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= x'_1 \sin \varphi + x'_4 \cos \varphi & x_2 &= x'_2 \\ x_4 &= x'_4 \cos \varphi - x'_1 \sin \varphi & x_3 &= x'_3 \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Da  $x_2$  und  $x_3$  unverändert bleiben, kann man (21) als eine Darstellung der Drehungsgruppe  $d_2$  auffassen; da  $\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = +1$ , enthält diese Darstellung keine Spiegelung. Auf Grund der Homomorphie der Drehungsgruppe mit der unitären Gruppe muß sich (21) auch als unitäre Transformation darstellen lassen. Man kann leicht zeigen, daß die Darstellung von  $u_1$

$$\left. \begin{aligned} z &= Uz', & z &= x_1 + ix_4, & U &= a + ib \\ & & z' &= x'_1 + ix'_4, & a &= \cos \varphi, \quad b = -\sin \varphi \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

mit (21) äquivalent ist.

Als die volle LORENTZ-Gruppe  $\mathfrak{L}_4$  des  $R_4$  bezeichnet man nun die Gesamtheit aller linearen orthogonalen Transformationen

$$x'_l = a_l^k x_k \quad k, l = 1 \dots 4, \quad x_4 = ict \quad (23)$$

mit  $|a_l^k| \neq 0$  (was wir stets voraussetzen).

Ist  $|a_l^k| = +1$ , so sprechen wir von der eigentlichen LORENTZ-Gruppe; die Transformationen mit  $|a_l^k| = -1$  heißen uneigentliche LORENTZ-Transformationen, sie enthalten Spiegelungen. Jede LORENTZ-Transformation hat auf Grund ihrer Orthogonalität die Eigenschaft, die Form

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$$

invariant zu lassen.

Die eigentlichen LORENTZ-Transformationen sind reine Drehungen des durch (19) erklärten  $R_4$ , sie müssen sich daher auf Grund der Homomorphie zwischen Drehungsgruppe und unitärer Gruppe auch durch unitäre Transformationen darstellen lassen. Das Substrat dieser unitären Transformationen sind die Spinoren, während die Tensoren das Substrat der LORENTZ-Gruppe sind.

Spinorindices wollen wir mit griechischen Buchstaben bezeichnen; sie laufen stets  $1 \dots 2$ , während die Vektor- und Tensorindices  $k$  im  $R_4$  von 1 bis 4 laufen. Die Tensoren sind beobachtbare Größen und daher stets reell, — eine Ausnahme ergibt sich nur, wenn das betreffende Elementarteilchenfeld Träger elektrischer Ladung ist. Spinoren sind stets komplexe Größen. Anstatt der üblichen Bezeichnung  $u_\lambda$ ,  $u_\lambda^*$  hat sich nun in der Spinorrechnung das Punktieren der Indices eingebürgert:  $u_\lambda$ ,  $u_{\dot{\lambda}}$ . Umpunktieren von Spinorindices bedeutet daher den Übergang zur konjugiert-komplexen Größe.

Anstatt nun, wie in (11), den Ortsvektor durch Produkte von Spinoren ersten Ranges auszudrücken, verwenden wir nun Spinoren zweiten Ranges.

Vorher wollen wir jedoch den Spinor schärfer definieren:

Unter einem Spinor ersten Ranges verstehen wir eine zweikomponentige Größe  $u_\lambda$ , die sich wie folgt transformiert:

$$\left. \begin{aligned} u'_1 &= \gamma_1^1 u_1 + \gamma_1^2 u_2 \\ u'_2 &= \gamma_2^1 u_1 + \gamma_2^2 u_2 \end{aligned} \right\} |\gamma_\lambda^\mu| = 1, \quad (24)$$

während sich die konjugiert-komplexe Größe transformiert wie

$$\left. \begin{aligned} u'_1 &= \gamma_{\dot{1}}^{\dot{1}} u_{\dot{1}} + \gamma_{\dot{1}}^{\dot{2}} u_{\dot{2}} \\ u'_2 &= \gamma_{\dot{2}}^{\dot{1}} u_{\dot{1}} + \gamma_{\dot{2}}^{\dot{2}} u_{\dot{2}} \end{aligned} \right\} |\gamma_{\dot{\nu}}^{\dot{\mu}}| = 1. \quad (25)$$

Nach den Untersuchungen von VAN DER WAERDEN umfassen nun die unitären Transformationen (24) und (25) sämtliche Darstellungen der eigentlichen LORENTZ-Gruppe. Man drückt dies gelegentlich auch so aus, daß man sagt, man könne die eigentlichen LORENTZ-Transformationen (23) in (24) und (25) „zerspalten“.

Spinoren zweiten Ranges transformieren analog zu (1a) wie

$$\left. \begin{aligned} \text{(a)} \quad u'_{\lambda\mu} &= \gamma_{\lambda}^{\nu} \gamma_{\mu}^{\rho} u_{\nu\rho} \\ \text{(b)} \quad u'_{\lambda\mu} &= \gamma_{\lambda}^{\nu} \gamma_{\mu}^{\rho} u_{\nu\rho} \\ \text{(c)} \quad u'_{\lambda\mu} &= \gamma_{\lambda}^{\nu} \gamma_{\mu}^{\rho} u_{\nu\rho} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Mit Hilfe von gemischten Spinoren zweiten Ranges der Art (26b) können wir nun die Produkte von Spinoren 1. Ranges in (11) umschreiben und setzen unter Hinzufügung des Faktors  $\frac{1}{2}$

$$\left. \begin{aligned} x_1 = x &= \frac{1}{2} (u_{\dot{2}1} + u_{\dot{1}2}) \\ x_2 = y &= \frac{i}{2} (u_{\dot{2}1} - u_{\dot{1}2}) \\ x_3 = z &= \frac{1}{2} (u_{\dot{1}1} - u_{\dot{2}2}) \\ x_4 = ict &= \frac{-i}{2} (u_{\dot{1}1} + u_{\dot{2}2}) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Die Äquivalenz der Transformationen (24), (25) mit (26b) erreicht man durch geeignete Definition, z. B.  $u'_{\lambda\mu} = u'_{\lambda} u'_{\mu}$ ; die Äquivalenz von (26b) mit (23) und die Invarianz von  $x_i x_i$  bzw. eines damit identischen Polynoms in den  $u_{\lambda}$  bzw. des Ausdruckes

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = u_{\dot{2}1} u_{\dot{1}2} + \frac{1}{2} (u_{\dot{1}1}^2 + u_{\dot{2}2}^2) \quad (28)$$

lassen sich durch explizites Ausrechnen beweisen.

Die Invarianz von (28) beweist, daß es sich bei den Transformationen (24), (25) bzw. (26b) um LORENTZ-Transformationen handelt. Man kann also (23), eine lineare orthogonale Transformation (Drehung) des durch (19) definierten  $R_4$ , als unitäre Transformation in zwei Variablen darstellen. Allerdings ist die Gruppe  $u_2$  eine zweideutige Darstellung der LORENTZ-Gruppe, da die beiden Gruppen nicht isomorph, sondern nur homomorph zueinander sind.

Ohne Erhöhung der Variablenzahl läßt sich also die nur eigentliche LORENTZ-Transformationen erfassende unitäre Gruppe nicht auf die volle LORENTZ-Gruppe erweitern. Um eine solche Erweiterung durchführen zu können, müssen wir wissen, was mit den Spinoren bei Spiegelungen geschieht.

Die bisher verwendeten Spinoren hatten nur untere Indices, sie waren daher als kovariante Spinoren zu bezeichnen. Während nun innerhalb der LORENTZ-Gruppe bei einer Metrik (19) kovariante und kontravariante Tensorindices völlig gleichwertig sind, also beliebig hinauf- oder hinuntergezogen werden können, muß dies für Spinorindices nicht gelten.

Wir betrachten nun zwei Spinoren ersten Ranges, die nach (24) transformieren. Wie man durch explizites Ausrechnen leicht zeigen kann, ist  $u_1 v_2 - u_2 v_1$  gegenüber (24) eine Invariante. Dies können wir dazu benützen, um einen kontravarianten Spinor  $v^\lambda$  zu definieren, indem wir setzen

$$u_1 v_2 - u_2 v_1 = u_1 v^1 + u_2 v^2 = \text{invar.} = u_\mu v^\mu \quad (29)$$

Dies in Analogie zur Tatsache, daß Ausdrücke von der Form  $A_k A^k$  in der Vektorrechnung ganz allgemein invariant sind. Aus (29) liest man sofort folgende Regel für das Ziehen von Spinorindices ab

$$v^1 = v_2 \quad v^2 = -v_1 \quad (30)$$

Mit Hilfe eines spinoriellen metrischen Fundamentaltensors  $\varepsilon_{\mu\nu}$  läßt sich dies auch so schreiben:

$$\left. \begin{aligned} u^\mu &= \varepsilon^{\mu\nu} u_\nu & \varepsilon^{\mu\nu} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \\ u_\mu &= \varepsilon_{\mu\nu} u^\nu & \varepsilon_{\mu\nu} &= \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (30a)$$

Für den konjugiert-komplexen Spinor  $u^{\dot{\mu}}$  verwendet man  $\varepsilon^{\dot{\mu}\nu}$  und  $\varepsilon_{\dot{\mu}\nu}$ , welches dieselbe Form wie  $\varepsilon^{\mu\nu}$  bzw.  $\varepsilon_{\mu\nu}$  hat.

Um nun zeigen zu können, welche Veränderungen Spinoren bei Spiegelungen erleiden, wollen wir (27) auch mit Hilfe von Matrizen schreiben.

Wir definieren die vier Matrixspinoren  $\sigma^{k\dot{\mu}\nu} = \sigma_k^{\dot{\mu}\nu}$

$$\left. \begin{aligned} \sigma^1{}^{\dot{\mu}\nu} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \sigma^2{}^{\dot{\mu}\nu} &= \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \sigma^3{}^{\dot{\mu}\nu} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} & \sigma^4{}^{\dot{\mu}\nu} &= \begin{pmatrix} -i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

die dem Physiker als PAULISCHE Spinmatrizen bekannt sind. Matrizen  $\sigma^{k\dot{\mu}}{}_\nu$ ,  $\sigma_{k\dot{\mu}}{}^\nu$  usw. kann man leicht mit Hilfe von (30a) gewinnen. Statt (27) schreiben wir nun

$$x_k = x^k = \frac{1}{2} \sigma^{k\dot{\mu}\nu} u_{\dot{\mu}\nu} \quad (27a)$$

Mit Hilfe dieser neuen Beziehungen beweisen wir zunächst, daß die Spinortransformationen (24) (25) wirklich die LORENTZ-Transformation darstellen.

$$\text{Es sei} \quad u'_\lambda = \gamma_\lambda^\nu u_\nu \quad (24a) \quad u'_\dot{\epsilon} = \gamma_\dot{\epsilon}^\sigma u_\sigma \quad (25a)$$

$$\text{Multiplikation liefert} \quad u'_\lambda u'_\dot{\epsilon} = \gamma_\lambda^\nu \gamma_\dot{\epsilon}^\sigma u_\nu u_\sigma \quad (32)$$

$$\text{Wir definieren} \quad u_\lambda u_{\dot{\epsilon}} = u_{\lambda\dot{\epsilon}} \quad u'_\lambda u'_\dot{\epsilon} = u'_{\lambda\dot{\epsilon}} \quad (33)$$

$$\text{und erhalten für (32)} \quad u'_{\lambda\dot{\epsilon}} = \gamma_\lambda^\nu \gamma_\dot{\epsilon}^\sigma u_{\nu\sigma} \quad (34)$$

was mit der eigentlichen LORENTZ-Transformation identisch sein soll. Um dies zu zeigen, formen wir (23) um mit Hilfe von (27a)

$$x'_l = \frac{1}{2} a_l^k \sigma_k^{\mu\nu} u_{\mu\nu} \quad (23a)$$

während nach (27a) (34) auch gilt

$$x'_l = \frac{1}{2} \sigma_l^{\pi\tau} u'_{\pi\tau} = \frac{1}{2} \sigma_l^{\pi\tau} \gamma_\pi^\mu \gamma_\tau^\nu u_{\mu\nu} \quad (35)$$

so daß durch Vergleich von (23a) und (35)

$$a_l^k \sigma_k^{\mu\nu} = \sigma_l^{\pi\tau} \gamma_\pi^\mu \gamma_\tau^\nu \quad (36)$$

Um diese Gleichung nach den  $a_l^k$  auflösen zu können, führen wir die zu den  $\sigma^{\mu\nu}$  inversen Größen  $\varrho_{m\pi} = \varrho_{\pi m}^m$  ein.

$$\left. \begin{aligned} \varrho_{1\pi} &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} & \varrho_{3\pi} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \varrho_{2\pi} &= \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix} & \varrho_{4\pi} &= \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

Durch explizites Ausrechnen überzeugt man sich leicht von der Beziehung

$$\sigma^{\mu\nu} \varrho_{p\mu\nu} = 2 \delta_p^k = \sigma_k^{\mu\nu} \varrho_{\mu\nu}^p = 2 \delta_k^p \quad (38)$$

Multipliziert man nun (36) mit  $\varrho_{\mu\nu}^p$ , so erhält man

$$2 a_l^k \delta_k^p = \sigma_l^{\pi\tau} \varrho_{\mu\nu}^p \gamma_\pi^\mu \gamma_\tau^\nu = 2 a_l^p \quad (39)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich den zwei Spinortransformationen immer genau eine eigentliche LORENTZ-Transformation zuordnen; umgekehrt jedoch entsprechen einer LORENTZ-Transformation zwei verschiedene Paare von Spinortransformationen.

Eine Spiegelung ist die folgende LORENTZ-Transformation:

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= -x_1, & x'_2 &= -x_2, & x'_3 &= -x_3, & x'_4 &= x_4 \\ a_1^1 &= -1, & a_2^2 &= -1, & a_3^3 &= -1, & a_4^4 &= +1. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Wenn wir nun für Spinoren die folgende Veränderung bei einer Spiegelung  $S$  ansetzen ( $S^2 = -1$ )

$$\left. \begin{aligned} S u_\lambda &= \frac{1}{i} u_\lambda & S u^\lambda &= i u_\lambda \\ S u^\lambda &= \frac{1}{i} u_\lambda & S u_\lambda &= i u^\lambda \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

so geht (27) über in

$$\left. \begin{aligned} x'_1 &= \frac{1}{2} (u^{2\dot{1}} + u^{1\dot{2}}) = -\frac{1}{2} (u_{1\dot{2}} + u_{2\dot{1}}) = -x_1 \\ x'_4 &= \frac{-i}{2} (u^{1\dot{1}} + u^{2\dot{2}}) = \frac{-i}{2} (u_{2\dot{2}} + u_{1\dot{1}}) = x_4 \end{aligned} \right\} \quad (27b)$$

(41) stellt also tatsächlich eine Spiegelung dar. Da wir nämlich zwischen punktierten und unpunktigten Indices keine Symmetrie oder Antisymmetrie definieren können, dürfen solche Indices immer vertauscht werden:

$$u_{\lambda\dot{\mu}} = u_{\mu\dot{\lambda}}, \quad (42)$$

so daß das obige Ergebnis folgt.

Die Spinortransformationen (24) (25) enthalten also keine Spiegelung, sie umfassen nur die eigentliche LORENTZ-Gruppe. Die volle LORENTZ-Gruppe kann man durch Spinortransformationen nur dann erfassen, wenn man die Spiegelung eines Spinors noch zusätzlich definiert.

### III. Spinoralgebra und Spinoranalysis

In völliger Analogie zur Tensorrechnung kann man nun eine Spinoralgebra und Spinoranalysis aufbauen. Da alle Beweise fast völlig analog denen der Tensorrechnung gehen — es laufen nur alle Indices von 1 . . . 2 anstatt von 1 . . . 4 —, wollen wir bloß die Ergebnisse mitteilen.

#### 1. Addition und Subtraktion

Selbstverständlich kann man nur solche Spinoren addieren und subtrahieren, die den gleichen Rang besitzen und in der Punktierung und Stellung aller Indices übereinstimmen.

#### 2. Multiplikation

Genau so wie in der Tensorrechnung richten sich die Transformationseigenschaften ganz formal nach den Indices.

#### 3. Invarianten

Die Schreibweise mit kovarianten und kontravarianten Indices hat den Vorteil, daß die Invarianz gewisser Ausdrücke sofort in die Augen springt. Sind in einem aus Spinoren aufgebauten Ausdruck z. B.

$$a^{\mu\nu\dot{\lambda}}_{\sigma\dot{\rho}} b^{\dot{\rho}}_{\mu\nu} c^{\sigma}_{\dot{\lambda}}$$

alle Indices durch Summieren „abgetötet“, so ist der Ausdruck eine Invariante gegenüber eigentlichen LORENTZ-Transformationen; bleiben jedoch noch Indices übrig, so transformiert der Ausdruck so wie ein Spinor mit diesen Indices. Es transformiert also  $a^{\lambda\mu\dot{\nu}}_{\sigma\dot{\rho}} b^{\dot{\rho}}_{\lambda\mu} c^{\sigma}_{\dot{\nu}}$  wie ein Spinor  $c^{\dot{\nu}}_{\sigma}$ . Daß die

Kontraktion von Indices ein invarianter Prozeß ist, kann bewiesen werden; natürlich dürfen stets nur punktierte bzw. nur unpunktigte Indices untereinander kontrahiert werden.

#### 4. Indexziehen

Dies erfolgt ganz analog zur Tensorrechnung mittels der Matrizen (30a)

#### 5. Rang

Ein Spinor  $r$ -ten Ranges hat insgesamt  $r$  Indices, die sowohl kontravariant als auch kovariant bzw. punktiert oder unpunktiert sein können. In der Stellung der Indices zueinander kommt es nur auf die Stellung der punktierten Indices untereinander und der unpunktigten Indices untereinander, getrennt nach ko- oder kontravarianten Indices, an. Gemäß (42) dürfen punktierte und unpunktigte Indices stets vertauscht werden, wenn sie beide ko- bzw. kontravariant sind.

Ein Spinor vom Range  $r$ , der keinerlei Symmetrien besitzt, hat

$$2^r \quad (43)$$

linear unabhängige Komponenten.

#### 6. Symmetrien

Man kann beweisen, daß die Definition symmetrischer Spinoren

$$a_{\mu\nu} = a_{\nu\mu} \quad a^{\dot{\mu}\dot{\nu}} = a^{\dot{\nu}\dot{\mu}} \quad \text{usw.} \quad (44)$$

und antisymmetrischer Spinoren

$$a_{\mu\nu} = -a_{\nu\mu} \quad \text{usw.} \quad (45)$$

lorentzinvariant ist (22).

Hingegen zeigt sich, daß Symmetrien oder Antisymmetrien bezüglich eines punktierten und eines unpunktigten Index sinnlos sind.

Als *vollsymmetrisch* bezeichnen wir einen Spinor, z. B.

$$a^{\dot{\mu}_1, \dots, \dot{\mu}_N}_{\nu_1, \dots, \nu_P}, \quad \text{Rang } r = N + P, \quad (45a)$$

wenn alle punktierten Indices untereinander und ebenso alle unpunktigten Indices untereinander beliebig vertauscht werden können. Ein solcher Spinor besitzt

$$(N + 1) (P + 1) \quad (46)$$

linear unabhängige Komponenten.

Daß wir alle kontravarianten Indices punktiert haben und alle kovarianten Indices unpunktiert ließen, tut der Allgemeinheit keinen Abbruch, da auch der allgemeinste Spinor

$$a^{\nu_1, \dots, \nu_Q}_{\nu_{Q+1}, \dots, \nu_P} \quad \begin{matrix} \dot{\mu}_1, \dots, \dot{\mu}_R \\ \dot{\mu}_{R+1}, \dots, \dot{\mu}_N \end{matrix} \quad \left. \begin{matrix} 1 \dots Q \dots P \\ 1 \dots R \dots N \end{matrix} \right\} \quad (47)$$

durch Indexziehen leicht auf die Form (45a) gebracht werden kann.

Voll antisymmetrische Spinoren haben nur wenig Komponenten:

Rang 2	$a_{12} = -a_{21}$	1 Komponente
Rang 3	$a_{121} = 0$	keine Komponente

## 7. Spinoren und Tensoren

Mit Hilfe der Formeln

$$A_k = A^k = \frac{1}{2} \sigma^{k\dot{\mu}\nu} a_{\dot{\mu}\nu} = \frac{1}{2} \sigma^{k\mu} a_{\mu}^{\dot{\nu}} = \frac{1}{2} \sigma_{\dot{\mu}\nu}^k a^{\mu\nu} \quad \text{usw.} \quad (27a)$$

kann man stets einen punktierten und einen unpunktigten Spinorindex in einen Tensorindex überführen.

Umgekehrt kann man auch stets vermittelt

$$a_{\dot{\nu}}^{\mu} = A^k \varrho_{k\nu}^{\dot{\mu}} \quad \text{usw.} \quad (48)$$

einen Tensorindex in einen punktierten und einen unpunktigten Spinorindex überführen. Eine systematische und vollständige Zusammenstellung von Formeln dieser Art findet man bei DONNERT (22).

Besitzen die Spinoren gewisse Symmetrien, so überträgt sich dies auch auf den Tensor. Wenn z. B. der Spinor  $a_{\dot{\rho}\sigma}^{\mu\nu}$  vollsymmetrisch ist, so ist der Tensor

$$T_{\dot{\rho}\sigma}^{\mu\nu} = \frac{1}{4} \sigma_{\dot{\rho}\mu}^k \sigma_{\sigma\nu}^l a_{kl}^{\dot{\mu}\dot{\nu}} \quad (49)$$

symmetrisch und spurfrei.

Man kann nun noch Spinoren geradzahligen Ranges, die nur punktierte oder unpunktigte Indices besitzen, in Tensoren spezieller Art verwandeln. Wir betrachten den symmetrischen Spinor zweiten Ranges  $b^{\dot{\mu}\dot{\nu}} = b^{\dot{\nu}\dot{\mu}}$ . Hierzu können wir einen antisymmetrischen Tensor zweiter Stufe, sogenannter Sechservektor, definieren

$$-G^{\mu k} = G^{k l} = \frac{1}{4} \sigma_{\dot{\mu}\sigma}^k \sigma_{\nu\sigma}^l b^{\dot{\mu}\dot{\nu}} \varepsilon^{\sigma\nu}. \quad (50)$$

Schreibt man diese Formel für alle Komponenten explizit an, dann sieht man, daß

$$G^{12} = G^{34}, \quad G^{13} = -G^{24}, \quad G^{14} = G^{23} \quad (51)$$

gilt, d. h. der Tensor ist selbstdual. Die Selbstdualität von Tensoren ist zwar eine eigentlich lorentzinvariante, aber nicht eine spiegelungsinvariante Eigenschaft. Spiegeln wir daher das Koordinatensystem, so gibt uns der Spinor  $-b_{\mu\nu}$  den antiselbstdualen Tensor. Die Zuordnung (51) ist daher gegenüber der vollen LORENTZ-Gruppe nicht invariant. Immerhin kann man aber doch sagen, daß sich *jeder Spinor geradzahligen Ranges in einen Tensor verwandeln läßt*. Auch umgekehrt kann man jedem Tensor immer einen Spinor zuordnen: Spinoren ungeraden Ranges hingegen können unter gar keinen Umständen in Tensoren verwandelt werden. Will man also eine

Einheitstheorie der Elementarteilchen aufbauen, so muß man von Spinoren ausgehen und nicht von Tensoren. Die mit Tensoren arbeitende Unified Theory von SCHRÖDINGER und EINSTEIN (23) kann daher nur Bosonen (Graviton, Photon), niemals aber Fermionen (Elektronen, Nukleonen) erfassen.

### 8. Differentialoperator

Das Differentiationssymbol  $\frac{\partial}{\partial x_k}$  im  $R_4$  ist bekanntlich ein Vektor und kann daher gemäß (48) in einen Spinor zweiten Ranges verwandelt werden. Der Differentiationsspinor wird in der Literatur meist mit

$$\partial_{\nu}^{\dot{\mu}} \equiv \dot{p}_{\nu}^{\dot{\mu}} = \varrho_{\nu}^{k\dot{\mu}} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (52)$$

$$\begin{aligned} \text{d. h.} \quad p_1^{\dot{1}} &= p_{\dot{2}1} = -p^{\dot{1}2} = \frac{\partial}{\partial x_1} - i \frac{\partial}{\partial x_2} \\ p_2^{\dot{1}} &= p_{\dot{2}2} = p^{\dot{1}1} = -\frac{\partial}{\partial x_3} + i \frac{\partial}{\partial x_4} \\ p_1^{\dot{2}} &= -p_{\dot{1}1} = -p^{\dot{2}2} = -\frac{\partial}{\partial x_3} - i \frac{\partial}{\partial x_4} \\ p_2^{\dot{2}} &= -p_{\dot{1}2} = p^{\dot{2}1} = -\frac{\partial}{\partial x_1} - i \frac{\partial}{\partial x_2} \end{aligned}$$

eingeführt, doch kann man auch direkt Spinorkoordinaten verwenden (5)

$$\left. \begin{aligned} x^{\dot{\mu}\nu} &= \varrho^{k\dot{\mu}\nu} x_k \\ x_{\dot{\mu}\nu} &= \varrho_{\dot{\mu}\nu}^k x_k \end{aligned} \right\} \quad x_k = \frac{1}{2} \sigma_k^{\dot{\mu}\nu} x_{\dot{\mu}\nu} = x^k \quad (53)$$

und damit

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x^{\dot{\mu}\nu}} &= -\frac{1}{2} \partial_{\dot{\mu}\nu} = \frac{1}{2} \sigma_{\dot{\mu}\nu}^k \partial_k = -\frac{1}{2} \varrho_{\dot{\mu}\nu}^k \partial_k \\ \frac{\partial}{\partial x_{\dot{\mu}\nu}} &= -\frac{1}{2} \partial^{\dot{\mu}\nu} = \frac{1}{2} \sigma^{k\dot{\mu}\nu} \partial_k = -\frac{1}{2} \varrho^{k\dot{\mu}\nu} \partial_k \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

wo 
$$\partial_k = \frac{\partial}{\partial x_k}.$$

Mit Hilfe dieser Symbole kann man leicht lorentzinvariante Differentialausdrücke aufschreiben, z. B. wird  $\partial^{\dot{\mu}\nu} a_{\dot{\mu}\nu}$  eigentlich lorentzinvariant sein.

### 9. Differentialinvarianten und kompliziertere Operatoren

Die bisher mitgeteilten Beziehungen setzen uns in die Lage, auch Differentialinvarianten oder kompliziertere Differentialausdrücke in Spinorform umzuschreiben.

## Die vierdimensionale Divergenz eines Vektors

$$\frac{\partial A_k}{\partial x_k} \equiv \partial_k A^k = A^k_{,k} \quad (55)$$

kann leicht in Spinorform verwandelt werden:

$$A^k = \frac{1}{2} \sigma^{k\dot{\mu}\nu} a_{\dot{\mu}\nu} \quad \partial_k A^k = \frac{1}{4} \sigma^{k\dot{\mu}\nu} \sigma^{\dot{\epsilon}\sigma}_k \partial_{\dot{\epsilon}\sigma} a_{\dot{\mu}\nu}$$

$$\partial_k = \frac{1}{2} \sigma^{\dot{\epsilon}\sigma}_k \partial_{\dot{\epsilon}\sigma}$$

Nun ist  $\sigma^{k\dot{\mu}\nu} = -\sigma^{k\dot{\nu}\mu}$  und  $\sigma^{k\dot{\mu}\nu} \sigma^{\dot{\epsilon}\sigma}_k = 2 \delta^{\dot{\mu}\dot{\epsilon}} \delta^{\nu\sigma}$ , so daß (6)

$$\partial_k A^k = -\frac{1}{2} \partial^{\dot{\mu}\nu} a_{\dot{\mu}\nu} \quad (56)$$

In ähnlicher Weise leitet man (7) leicht ab, daß der vierdimensionale LAPLACE-Operator (GORDON-Operator)  $\square = \sum_{k=1}^4 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2}$  in Spinorschreibweise die Form hat

$$\square = -\frac{1}{2} \partial_{\dot{\sigma}\tau} \partial^{\dot{\sigma}\tau} = \frac{1}{2} \partial^{\tau}_{\dot{\sigma}} \partial^{\dot{\sigma}}_{\tau} \quad (57)$$

und daß

$$\partial^{\dot{\mu}\nu} \partial_{\dot{\mu}\lambda} = -\delta^{\nu}_{\lambda} \square.$$

Die Divergenz eines Tensors, z. B. der in den MAXWELL-Gleichungen vorkommende Ausdruck  $F_{kl,l} = -F_{lk,l}$  kann ebenfalls in Spinoren umgeschrieben werden. Um den mit vier Indices behafteten Spinor 4. Ranges zu vermeiden, führt man meist (4, 8) für einen solchen Sechservektor (z. B. Feldstärken) noch den dualen Tensor ein und verwendet für die Spinordarstellung Spinoren der Art  $g_{\dot{\lambda}\dot{\sigma}}$  oder  $g_{\tau\epsilon}$ .

Sei z. B.  $F_{kl}$  der Tensor der elektromagnetischen Feldstärke  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  (9), so kann man diesen Tensor in einen selbstdualen und einen antiselbstdualen Teil zerlegen. Da bei einer Spiegelung der selbstduale Teil in den antiselbstdualen Teil (und umgekehrt) übergeht, ist dieser Ansatz invariant gegenüber der vollen LORENTZ-Gruppe.

Um aus einem Tensor in einfacher Weise den zu ihm dualen Tensor bilden zu können, führen wir nach LEVI-CIVITA das folgende Symbol ein:

$$\delta_{mn}^{kl} = \begin{cases} 0 & \text{wenn irgend zwei Indices gleich} \\ 1 & \text{wenn } klmn \text{ gerade Permutation von } (1, 2, 3, 4) \text{ ist} \\ -1 & \text{wenn } klmn \text{ ungerade Permutation von } (1, 2, 3, 4) \text{ ist.} \end{cases} \quad (58)$$

Sei  $F_{kl}$  ein Tensor, so bezeichnen wir den Tensor

$$\bar{F}_{mn} = \frac{1}{2} \delta_{mn}^{kl} F_{kl} \quad (59)$$

den zu  $F_{kl}$  dualen Tensor. Gilt für einen Tensor  $\bar{F}_{mn} = F_{mn}$ , also z. B.

$$\left. \begin{aligned} F_{23} = F_{14} = -F_{32} = -F_{41} = F_1 \\ F_{31} = F_{24} = -F_{13} = -F_{42} = F_2 \\ F_{12} = F_{34} = -F_{21} = -F_{43} = F_3, \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

so nennen wir diesen Tensor selbstdual. Ein solcher selbstdualer Tensor läßt sich innerhalb der eigentlichen LORENTZ-Gruppe durch einen Dreivektor ( $F_1, F_2, F_3$ ) darstellen. Man kann nun  $F_{kl}$  in seinen selbstdualen Teil und seinen antiselbstdualen Teil zerlegen

$$\left. \begin{aligned} F_{kl} &= \frac{1}{2} (F_{kl} + \bar{F}_{kl}) + \frac{1}{2} (F_{kl} - \bar{F}_{kl}) \\ &= G_{kl}^{(s)} + G_{kl}^{(a)}. \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

Im Fall des elektromagnetischen Feldes gilt speziell nach (60)

$$G_{kl}^{(s)} \rightarrow \mathfrak{H} - i\mathfrak{E}$$

$$G_{kl}^{(a)} \rightarrow \mathfrak{H} + i\mathfrak{E}$$

Für den selbstdualen bzw. den antiselbstdualen Tensor kann man nun zwei symmetrische Spinoren 2. Ranges einführen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{4} \varepsilon_{\varrho\tau} g_{\mu\nu} \sigma_k^{\mu\varrho} \sigma_l^{\nu\tau} &= G_{kl}^{(s)} \\ \frac{1}{4} \varepsilon^{\varrho\tau} g^{\mu\nu} \sigma_{k\mu\varrho} \sigma_{l\nu\tau} &= G_{kl}^{(a)}. \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Jede dieser Gleichungen ist für sich eigentlich-lorentzinvariant; bei Spiegelungen gehen sie ineinander über.

Mit Hilfe von (62) kann man die 1. MAXWELLSche Gleichung

$$F_{kl,l} = s_k \quad \text{oder} \quad \left. \begin{aligned} G_{kl,l}^{(s)} &= \frac{1}{2} s_k \\ G_{kl,l}^{(a)} &= \frac{1}{2} s_k, \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

wo  $s_k = \frac{1}{2} \sigma_k^{\mu\nu} s_{\mu\nu}$  der elektrische Viererstrom, so schreiben (4)

$$\left. \begin{aligned} \partial_\mu^{\varrho} g_{\varrho\kappa}^{\mu} &= 2 s_{\mu\kappa} \\ \partial_\varrho^\mu g^{\varrho\kappa} &= 2 s^{\mu\kappa}. \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

Diese Gleichungen sind für sich eigentlich lorentzinvariant; bei Spiegelungen gehen sie ineinander über. Beide zusammen sind daher gegenüber der vollen

LORENTZ-Gruppe invariant und der 1. MAXWELL-Gleichung (63) äquivalent.

In der Elektrodynamik können wegen der zweiten MAXWELL-Gleichung

$$F_{kl,m} + F_{lm,k} + F_{mk,l} = 0 \quad (65)$$

— Verschwinden der *zyklischen Divergenz* des Feldstärkensors — die Feldstärken aus einem Viererpotential  $A_k$  berechnet werden:

$$F_{kl} = A_{l,k} - A_{k,l} \quad (66)$$

$$\left( \begin{array}{l} \text{in dreidimensionaler Schreibweise:} \quad \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \mathfrak{A} - \text{grad } \varphi \\ \mathfrak{S} = \text{rot } \mathfrak{A} \end{array} \right).$$

Führt man für das Potential den Spinor  $A_{\dot{\mu}\nu}$  ein, so kann man die *vierdimensionale Rotation* (66) auch so schreiben

$$\left. \begin{array}{l} g_{\dot{\mu}\dot{\nu}} = \partial_{\dot{\mu}\lambda} A_{\dot{\nu}}^{\lambda} + \partial_{\dot{\nu}\lambda} A_{\dot{\mu}}^{\lambda} \\ g^{\mu\nu} = \partial^{\mu\dot{\lambda}} A_{\dot{\lambda}}^{\nu} + \partial^{\nu\dot{\lambda}} A_{\dot{\lambda}}^{\mu} \end{array} \right\} \quad (67)$$

Schließlich soll noch eine für die Theorie der Elementarteilchen wichtige Identität vermerkt werden, die man durch explizites Ausrechnen von

$$a^{\lambda} b_{\lambda} c_{\mu} + a_{\lambda} b_{\mu} c^{\lambda} + a_{\mu} b^{\lambda} c_{\lambda} = 0 \quad (68)$$

verifizieren kann<sup>1)</sup>).

$$\text{Sei} \quad D_{\dot{\nu}}^{\dot{\mu}} = \frac{\hbar}{i} \partial_{\dot{\nu}}^{\dot{\mu}} + A_{\dot{\nu}}^{\dot{\mu}}, \quad (69)$$

wo  $A_{\dot{\nu}}^{\dot{\mu}}$  ein elektromagnetisches Potential, dann gilt (4, 10)

$$D_{\dot{\mu}}^{\lambda} D_{\dot{\lambda}}^{\dot{\sigma}} \psi_{\dot{\sigma}} = -\frac{1}{2} D^{\dot{\sigma}\lambda} D_{\dot{\sigma}\lambda} \psi_{\dot{\mu}} + \frac{1}{2} D_{\dot{\sigma}\lambda} D_{\dot{\mu}}^{\lambda} \psi^{\dot{\sigma}} - \frac{1}{2} D_{\dot{\mu}}^{\lambda} D_{\dot{\sigma}\lambda} \psi^{\dot{\sigma}}, \quad (70)$$

wobei  $D_{\dot{\sigma}\lambda} D_{\dot{\mu}}^{\lambda} \neq D_{\dot{\mu}}^{\lambda} D_{\dot{\sigma}\lambda}$ .

Verschwindet das äußere elektromagnetische Feld, geht also  $D_{\dot{\mu}\nu}$  in  $\partial_{\dot{\mu}\nu}$  über, dann verschwinden wegen  $\partial_{\dot{\sigma}\lambda} \partial_{\dot{\mu}}^{\lambda} = \partial_{\dot{\mu}}^{\lambda} \partial_{\dot{\sigma}\lambda}$  die letzten zwei Glieder rechts vom Gleichheitszeichen in (70), und es gilt mit (57)

$$\partial_{\dot{\mu}}^{\lambda} \partial_{\dot{\lambda}}^{\dot{\sigma}} \psi_{\dot{\sigma}} = -\frac{1}{2} \partial^{\dot{\sigma}\lambda} \partial_{\dot{\sigma}\lambda} \psi_{\dot{\mu}} = \square \psi_{\dot{\mu}}. \quad (71)$$

Während man prinzipiell jeden Tensor-Differentialausdruck auch in Spinoren anschreiben kann, ist dies umgekehrt nicht möglich.

<sup>1)</sup> Ähnliche Identitäten sind z. B.  $a_{\lambda} b^{\lambda} = -a^{\lambda} b_{\lambda}$ ,  $a_{\lambda} a^{\lambda} = 0$  (gilt für jeden Spinor ungeraden Ranges).

#### IV. Spinortheorie der Elementarteilchen

##### 1. Kräftefreie Theorie nach DIRAC und FIERZ. Wellengleichungen erster Ordnung

Bekanntlich hat DIRAC als erster für ein Elementarteilchen eine relativistisch invariante Wellengleichung aufgestellt. In Spinorschreibweise hat die DIRAC-Gleichung das folgende Aussehen

$$d^k \sigma_k^{\nu\lambda} \psi_\lambda = i\kappa \psi^\nu \quad dk = \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (72a)$$

$$d^k \sigma_{k\lambda} \psi^\lambda = i\kappa \psi_\lambda. \quad (72b)$$

Die Invarianz dieser Gleichungen gegenüber eigentlichen LORENTZ-Transformationen ist nach dem bisher Gesagten selbstverständlich; bei Spiegelungen gehen die Gleichungen ineinander über.

Wie VAN DER WAERDEN gezeigt hat (2), kann man mit Hilfe der Definitionen

$$\psi_\lambda^{(s)} = \psi_\lambda + \psi^{\dot{\lambda}} \quad \psi_\lambda^{(a)} = \psi_\lambda - \psi^{\dot{\lambda}} \quad (73)$$

von (72) zur gewohnten Form der DIRAC-Gleichung übergehen. Es transformieren bei Drehungen (eigentliche LORENTZ-Gruppe)  $\psi_\lambda^{(s)}$  und  $\psi_\lambda^{(a)}$  so wie  $\psi_\lambda$  und  $\psi_{\dot{\lambda}}$ , während bei Spiegelungen  $S$  gilt

$$S \psi_\lambda^{(s)} = \psi_\lambda^{(s)}, \quad S \psi_\lambda^{(a)} = -\psi_\lambda^{(a)}. \quad (74)$$

Durch Addition und Subtraktion erhält man mit (73) aus (72) die übliche DIRAC-Gleichung. (Um die vierreihigen  $\alpha$ -Matrizen zu erhalten, braucht man bloß die zweireihigen PAULI-Matrizen in geeigneter Weise zusammenzufassen.)

Interessiert man sich für Zustände positiver Energie, so kann man die  $\psi_\lambda^{(s)}$  als die „großen Komponenten“ bezeichnen, die der nichtrelativistischen Theorie des Spinelektrons von PAULI genügen.

Schließlich kann man noch (72) in die Form bringen

$$\partial^\lambda \psi_\lambda = i\kappa \psi^\nu, \quad \partial_\nu \psi^\nu = i\kappa \psi_\lambda. \quad (75)$$

DIRAC (11) und nach ihm FIERZ (12) haben nun die Gleichungen (75) für Teilchen mit beliebigem Spin erweitert. Diese Gleichungen lauten in unserer Metrik

$$\partial_{\dot{\mu}_0 \nu_1} a^{\dot{\mu}_1 \dot{\mu}_2 \dots \dot{\mu}_M}_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N} = i\kappa b^{\dot{\mu}_0 \dot{\mu}_1 \dot{\mu}_2 \dots \dot{\mu}_M}_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N} \quad (76a)$$

$$\partial_{\dot{\mu}_0 \nu_1} b^{\dot{\mu}_0 \dot{\mu}_1 \dot{\mu}_2 \dots \dot{\mu}_M}_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N} = i\kappa a^{\dot{\mu}_1 \dot{\mu}_2 \dots \dot{\mu}_M}_{\nu_1 \nu_2 \dots \nu_N}, \quad (76b)$$

wo

$$\kappa = \frac{mc}{\hbar}.$$

Der Rang  $r$  dieser Spinoren ist  $M + N$ . DIRAC zeigte nun, daß ein Spinor vom Rang  $r$  ein Teilchen vom Spin  $s = \frac{r}{2}$  beschreibt (11, 12). Es gilt also

$$r = M + N = 2s. \quad (77)$$

Außerdem gelten die Beziehungen für ganzzahligen Spin (Bosonen)

$$M = N = s, \quad (78)$$

für halbzahligen Spin (Fermionen)

$$M = s - \frac{1}{2} \quad N = s + \frac{1}{2} \quad (79)$$

Damit von einem Spinor vom Rang  $r = 2s$  nur Teilchen vom Spin  $s$  und nicht auch noch Teilchen vom Spin  $s - 1$  usw. beschrieben werden, müssen die Spinoren  $a, b$  vollsymmetrisch sein. Nach (46) besitzen die Spinoren  $a$  bzw.  $b$

$$f_a = (M + 1)(N + 1) \quad \text{Komponenten} \quad (80)$$

$$f_b = N(M + 2) \quad \text{Komponenten.} \quad (81)$$

Insgesamt sind also

$$g = 2MN + M + 3N + 1 \quad (82)$$

Funktionen unbekannt (5).

Diese  $g$  Funktionen gehorchen nun den  $2 \cdot 2^{2s}$  Feldgleichungen (76). Von diesen Gleichungen sind allerdings infolge der Symmetrie der Spinoren  $2 \cdot 2^{2s} - g$  identisch erfüllt, so daß für die  $g$ -Funktionen gerade  $g$  unabhängige Gleichungen verbleiben.

Zu den Feldgleichungen (76) kann man nun eine LAGRANGE-Funktion angeben (5), mit deren Hilfe in bekannter Weise (13) Meßwerte von Ladung, Spin, Impuls, Energie usw. abgeleitet werden können.

Die mit den Feldgleichungen verträglichen Quantisierungsbedingungen wurden schon von FIERZ (12) angegeben. Da es sich bei diesem Bericht nur um eine erste Einführung handelt, müssen wir diesbezüglich auf die Original-literatur verweisen.

Die Einführung von Kräften macht keine Schwierigkeit; man hat bloß  $\partial_{\mu\nu}$  durch  $D_{\mu\nu}$  zu ersetzen.

Für spezielle Fälle ergibt sich folgendes Schema (5) (für  $s > 0$ ):

$s$	$N$	$M$	$r$	$f_a$	$f_b$	$g$	$2(2s + 1)$
0	0	0	0	(4)	(1)	(5)	2
$\frac{1}{2}$	1	0	1	2	2	4	4
1	1	1	2	4	3	7	6
$\frac{3}{2}$	2	1	3	6	6	12	8
2	2	2	4	9	8	17	10

wobei die Spinoren die folgenden Transformationseigenschaften besitzen:

$s$	$a$ -Spinor	$b$ -Spinor
0	Vierervektor	antisymm. Spinor v. Rang 2 (Skalar)
$\frac{1}{2}$	Spinor v. Rang 1	Spinor v. Rang 1 (DIRAC-Spinor)
1	Vierervektor	selbstdualer Sechservektor usw.

## 2. Wellengleichungen zweiter Ordnung

Es fällt auf, daß  $g$ , die Anzahl der unbekannten Funktionen, fast durchwegs größer ist als die Anzahl der physikalisch unterscheidbaren Zustände. Der Spin eines Elementarteilchens vom Spin 0 kann insgesamt  $2s + 1$  Einstellungen einnehmen; da das Teilchen entweder positiv oder negativ geladen (bzw. ein neutrales Teilchen oder ein Antiteilchen) ist, kann man insgesamt  $2(2s + 1)$  verschiedene Zustände unterscheiden. Es wäre nun wünschenswert, eine Spinortheorie der Elementarteilchen mit nur  $2(2s + 1)$  Komponenten aufzubauen. Mit Hilfe von Spinoren der Art

$$a_{\mu_1, \dots, \mu_{2s}}, \quad a^{\mu_1, \dots, \mu_{2s}} \quad (83)$$

die  $2s + 1$  linear unabhängige Komponenten besitzen, ist eine solche Theorie durchführbar. Auch bezüglich dieser speziellen Fragen muß infolge Platzmangels auf die Originalarbeiten verwiesen werden (5, 14, 15).

Es sei nur vermerkt, daß mittels der Spinoren (83) eine Theorie, die wie die DIRACsche Feldgleichungen 1. Ordnung besitzt, nicht aufgebaut werden kann, sondern man muß zu Gleichungen zweiter Ordnung übergehen. Man kann übrigens leicht durch Einsetzen von (76b) in (76a) zeigen, daß auch die DIRACschen Spinoren der Wellengleichung zweiter Ordnung genügen.

Außer den Gleichungen zweiter Ordnung treten nun in der modifizierten Theorie (5, 14, 15) keine Gleichungen auf. Dies hat, wie am Beispiel des Spin 1 gezeigt werden soll, eine Verallgemeinerung zur Folge, die bewirkt, daß die modifizierte Spinortheorie nicht mehr der üblichen Theorie äquivalent ist.

Die Gleichungen der modifizierten Theorie lauten für  $s = 1$

$$(\square - \kappa^2) F_{kl} = 0, \quad (84)$$

wo  $F_{kl}$  ein antisymmetrischer Tensor zweiter Stufe (Sechservektor) ist. In der üblichen Theorie hat man nun neben (84) noch

$$\text{entweder} \quad F_{kl,m}^{(1)} + F_{lm,k}^{(1)} + F_{mk,l}^{(1)} = 0 \quad (85)$$

[vektorielles Meson der KEMMERSchen Theorie (20)]

$$\text{oder} \quad F_{kl,l}^{(2)} = 0 \quad (86)$$

(pseudovektorielles Meson der KEMMERSchen Theorie) als Nebenbedingung und kann daher (76) für  $s = 1$  in Tensorschreibweise entweder als Theorie des vektoriellen Mesons oder des pseudovektoriellen Mesons anschreiben.

Steht jedoch nur (84) zur Verfügung, so kann man zwischen diesen beiden Fällen nicht mehr unterscheiden. Tatsächlich kann man sogar zeigen<sup>1)</sup>, daß  $F_{kl} = F_{kl}^{(1)} + F_{kl}^{(2)}$  eine Lösung von (84) ist. Für den kräftefreien Fall macht diese „Überlagerung“ nichts aus — man kann zeigen (8, 10), daß beim Nicht-

<sup>1)</sup> Herrn Dr. LÜDERS, Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik, dankt der Verfasser für eine klärende Diskussion zu diesem Thema.

vorhandensein von Kräften die modifizierte Theorie dieselben Ergebnisse liefert wie die Theorie von DIRAC und FIERZ. Sind Kräfte vorhanden, so erhält man in der modifizierten Theorie andere Ergebnisse. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Spinorgleichungen (76), von denen ja auch die DIRAC-FIERZsche Theorie ausgeht, richtig sind, so muß es zulässig sein, durch Eliminationsprozesse eine modifizierte Theorie aufzubauen und auch deren Folgerungen für experimentell überprüfungswert anzusehen.

Es ist nun auffallend, daß die DIRAC-FIERZ-KEMMERSche Theorie einen für  $\beta \rightarrow 1$  divergierenden Ausdruck für die Streuung von Vektormesonen im COULOMBFeld ergibt (16, 17, 18, 19), während die modifizierte Theorie einen auch für  $\beta \rightarrow 1$  endlichen Wert liefert (8). Es gelang sogar, unter Verwendung der modifizierten Theorie den folgenden Ausdruck für die Streuung eines geladenen Elementarteilchens vom Spin  $s$  im COULOMBFeld abzuleiten

$$(8, 10): \quad J = \frac{J_0}{R^2} \left( \frac{ze^2}{2mc^2} \right)^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta^4 \sin^4 \frac{\vartheta}{2}} \cdot \left( 1 - \frac{s+1}{3s} \beta^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \right), \quad (87)$$

der für  $s = \frac{1}{2}$  in die MOTTSche Streuformel für Elektronen übergeht.

Schließlich kann man mit Hilfe der Wellengleichung der modifizierten Theorie (10)

$$(D^k D_k - \kappa^2) \mathfrak{A} = -\frac{e}{\hbar c} (\vec{\Sigma}, \vec{\mathfrak{H}}) \mathfrak{A} - \frac{ie}{\hbar c} (\vec{\Sigma}, \vec{\mathfrak{E}}) \mathfrak{A} \quad (88)$$

und analog für  $\mathfrak{A}$  gespiegelt, wo  $\mathfrak{E}$ ,  $\mathfrak{H}$  das elektromagnetische Feld und  $\mathfrak{A}$  ein  $2s + 1$ -reihiger Spaltenvektor ist, der mit Hilfe des  $2s + 1$ -Komponenten umfassenden Spinors  $a^{\mu_1 \dots \mu_{2s}}$  definiert wurde und auf den der Matrix-Dreiervektor  $\vec{\Sigma}$  (3 HERMITESche Matrizen  $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$  mit je  $2s + 1$  Zeilen und Spalten) wirkt, eine geschlossene Darstellung für die Spinmatrizen  $s\Sigma$  finden (10).

Weiter gelang es Verfasser, mit Hilfe dieser Formeln zu zeigen, daß der sogenannte Anomaliefaktor  $g$  eines Elementarteilchens durch  $s$  in einfachster Weise ausgedrückt werden kann.

Durch Vergleich mit der unrelativistischen SCHRÖDINGER-Gleichung ersieht man nämlich aus (88), daß das magnetische Moment eines Teilchens vom Spin  $s$  gegeben ist durch

$$\mathbf{m} = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\Sigma} = \mu_B \vec{\Sigma}. \quad (89)$$

Die  $2s + 1$ -reihigen Matrizen  $\vec{\Sigma}$  genügen den Drehimpuls-Vertauschungsrelationen

$$\Sigma_k \Sigma_l - \Sigma_l \Sigma_k = 2 \frac{i}{s} \Sigma_m \quad (90)$$

Für die durch  $s \vec{\Sigma}$  definierten Spinmatrizen  $\vec{\sigma}$  (die für  $s = \frac{1}{2}$  in  $\frac{1}{2} \sigma_{\text{Pauli}}$  übergehen) folgt dann

$$\sigma_k \sigma_l - \sigma_l \sigma_k = 2i \sigma_m. \quad (91)$$

und

$$\sigma^2 = s(s+1),$$

so daß für das mechanische Spinnmoment  $\mathfrak{S}$ 

$$\mathfrak{S} = \hbar \sigma = \hbar s \vec{\Sigma} \quad (92)$$

folgt

$$\mathfrak{S}^2 = \hbar^2 s(s+1).$$

Der Anomaliefaktor  $g$  ist nun bekanntlich so definiert, daß

$$m = \frac{e}{2mc} \cdot g \mathfrak{S} \quad (93)$$

(magnetomechanische Anomalie).

Mit (92) (93) folgt sofort

$$g = \frac{1}{s}, \quad (94)$$

d. h.

$$\text{Elektron } s = \frac{1}{2} \quad g = 2 \quad \text{wie bekannt,}$$

$$\text{vektorielles Meson } s = 1 \quad g = 1 \quad (8, 13)$$

$$\frac{3}{2} \text{ Teilchen} \quad s = \frac{3}{2} \quad g = \frac{2}{3} \quad (21) \text{ usw.,}$$

welche Ergebnisse — ebenso wie z. B. die Streuung im COULOMBFELD — nun nicht mehr, wie bisher, für jedes Teilchen eigens berechnet werden müssen, sondern im Rahmen der Spinorthorie ganz allgemein für beliebigen Spin  $s$  berechnet werden können.

Innsbruck, Institut für theoretische Physik der Universität.

### Literatur

- (1) HEISENBERG, W., Z. Naturforschung 5a, 251, 1950.
- (2) VAN DER WAERDEN, B., Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Springer, Berlin, 1932; Derselbe, Göttinger Nachrichten 1929, 100.
- (3) WEYL, H., Gruppentheorie und Quantenmechanik, Hirzel, Leipzig 1928.
- (4) LAPORTE und UHLENBECK, Phys. Rev. 37, 1380, 1931.
- (5) CAP, F., Z. Naturforschung 8a, 740, 1953.
- (6) DONNERT, H., Acta Physica Austriaca 7, 181, 1953.
- (7) URBAN, P., SCHWARZL, F., Acta Physica Austriaca 4, 380, 1950.
- (8) DONNERT, H., Z. Phys. 136, 331, 1953.
- (9) S. z. B. F. CAP, Acta Physica Austriaca 6, 135, 1952.
- (10) DONNERT, H., Z. Phys. 137, 649, 1954.
- (11) DIRAC, P., Proc. Roy. Soc. London (A) 155, 447, 1937.
- (12) FIERZ, M., Helv. physica Acta 12, 3, 1939, 12, 297, 1939.
- (13) WENTZEL, G., Einführung in die Quantentheorie der Wellenfelder, Deuticke, Wien 1943.
- (14) DONNERT, H., Z. Naturforschung 8a, 745, 1953.

- (15) CAP, F., Z. Naturforschung 8a, 747, 1953.
- (16) LAPORTE, O., Phys. Rev. 54, 905, 1938.
- (17) MASSEY, H., CORBEN, H., Proc. Cambridge Phil. Soc. 35, 463, 1939.
- (18) MOTT, N., MASSEY, H., The Theory of Atomic Collisions, Oxford 1950.
- (19) GUNN, J., Proc. Roy. Soc. London (A) 193, 559, 1948.
- (20) KEMMER, N., Proc. Roy. Soc. London (A) 173, 91, 1940.
- (21) HÖNL, H., BOERNER, H., Z. Naturforschung 5a, 353, 1950.
- (22) DONNERT, H., Über relativistisch invariante Feldgleichungen für Elementarteilchen mit beliebigem Spin, Innsbrucker Dissertation 1951.
- (23) S. etwa den Bericht (9).

# Streuung von Photonen verschiedener Energie an Elektronen<sup>1)</sup>

Von L. W. KURNOSSOWA

## Inhalt

Einleitung . . . . .	232
1. Erhaltungssätze für Energie und Impuls bei der Comptonstreuung . . . . .	233
2. Wirkungsquerschnitt der Comptonstreuung an freiem Elektron . . . . .	236
a) Differentieller und integraler Streuquerschnitt am ruhenden freien Elektron . . . . .	236
b) Querschnitt der Comptonstreuung am bewegten Elektron . . . . .	242
c) Die Polarisierung beim Comptoneffekt an orientierten Elektronen . . . . .	246
d) Ergebnisse der neuen Quantenelektrodynamik . . . . .	249
3. Comptonstreuung an verschiedenen Elementarteilchen . . . . .	251
a) Wirkungsquerschnitte für die Streuung von Photonen an geladenen Teilchen mit verschiedenen Spins und magnetischen Momenten . . . . .	251
b) Streuung von Photonen an Nukleonen . . . . .	252
4. Experimentelle Daten für kleine Energien . . . . .	253
5. Experimentelle Daten für große Energien . . . . .	264

## Einleitung

Das Problem der Streuung von Photonen an Elektronen hat bekanntlich in der Entwicklung der Quantenvorstellungen eine beträchtliche Rolle gespielt. Im Jahre 1923 beobachtete COMPTON (1) die Frequenzänderung von Röntgenstrahlung bei der Streuung an Elektronen. COMPTON und unabhängig von ihm DEBYE (2) leiteten Beziehungen für diesen Vorgang auf Grund der Erhaltungssätze von Energie und Impuls ab, wobei sie annahmen, daß das Photon als Teilchen mit der Energie  $h\nu$  und dem Impuls  $h\nu/c$  dargestellt werden könnte.

Die Quantennatur des Lichts trat mit besonderer Klarheit bei der Beobachtung der Rückstoßelektronen bei der Streuung von Licht an freien Elektronen zu Tage. SKOBELZYN (6) beobachtete die Spuren von Rückstoßelektronen in einer WILSON-Kammer, die sich in einem Magnetfeld befand. Mit Hilfe dieser Methode kann man aus der Krümmung der Spuren die Energie der Rückstoßelektronen ermitteln und damit experimentell den Zusammenhang zwischen Energie und Flugrichtung des Rückstoßelektrons feststellen. Die Experimente von SKOBELZYN zur Untersuchung der Winkelabhängigkeit und der Winkelverteilung der Rückstoßelektronen bildeten eine Bestätigung für die Quantennatur der  $\gamma$ -Strahlung.

Zahlreiche Untersuchungen wurden auf die Klärung der grundlegenden Frage nach der Gültigkeit der Erhaltungssätze von Energie und Impuls bei der COMPTON-Streuung verwandt. Die statistische Streutheorie von

<sup>1)</sup> Ungekürzte Übersetzung aus Uspechi Fiz. Nauk 52, 603, 1954.

BOHR, KRAMERS und SLATER (3) erwies sich als falsch, die Versuche von SHANKLAND (4), die diese Theorie angeblich bestätigten, als fehlerhaft. Die gesamte weitere Entwicklung unserer Kenntnisse über den Streuvorgang bestätigte die Richtigkeit der ursprünglichen Ansicht, daß auch hier die Erhaltungssätze gelten. Die Untersuchungen von SKOBELEZYN und eine Reihe anderer Arbeiten (5, 7, 8) zeigten, daß innerhalb der Meßgenauigkeit (größenordnungsmäßig 10%) die Winkelverteilung der Elektronen und Photonen (der differentielle Streuquerschnitt) mit der Formel übereinstimmt, die von KLEIN, NISHINA (9) und dem sowjetischen Physiker TAMM (10) auf Grund der DIRAC-Gleichung abgeleitet wurde.

Das Problem der Photonenstreuung als einer der einfachsten Wechselwirkungsformen der Elementarteilchen ist auch heute noch von Bedeutung. Im Zusammenhang mit den Fortschritten der in letzter Zeit entwickelten neuen Quantenelektrodynamik wurden theoretische Berechnungen der Streuquerschnitte durchgeführt, die zu vernünftigen Korrekturen für verschiedene Prozesse, insbesondere auch für die COMPTON-Streuung führten.

Großes Interesse gebührt auch dem Problem der Streuung von Photonen hoher Energie an Protonen und anderen Teilchen. Bei hohen Energien der einfallenden Photonen kann der Querschnitt von der „Struktur“ des Teilchens abhängen. So kann man beispielsweise bei der Streuung von Photonen genügend hoher Energie an Nukleonen (Protonen oder Neutronen) erwarten, daß der Streuquerschnitt von der Struktur der „Mesonenwolke“ um das Nukleon abhängt. Die Abhängigkeit des Querschnitts von der Energie der einfallenden Photonen (bei Photonenenergien, die nahe an der Schwelle der Mesonenbildung liegen) kann eine experimentelle Entscheidung zwischen den verschiedenen Varianten der Mesontheorien der Kernkräfte zulassen.

Eine eingehendere Untersuchung der Streuung bei hohen Energien wurde möglich infolge der Entwicklung der Beschleunigungstechnik, von Betatrons und Synchrotrons, die Photonen mit Energien der Größenordnung 100 MeV liefern. Früher war die Untersuchung der COMPTON-Streuung ein Schlüssel zur Entwicklung der Vorstellungen von der Korpuskularnatur des Lichts; heutzutage ist die Untersuchung der COMPTON-Streuung an verschiedenen Teilchen ein Schlüssel zur Ermittlung der „Struktur“ dieser Teilchen und liefert eine Vorstellung vom Zusammenhang zwischen elektromagnetischem und Kernfeld.

Unser Artikel stellt die Formeln zusammen, welche die Streuung von Photonen verschiedener Energie an Elektronen und anderen Teilchen beschreiben, und schildert die wichtigsten experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet.

## 1. Die Erhaltungssätze von Energie und Impuls bei der COMPTON-Streuung

Bei der Streuung von Strahlung mit großer Wellenlänge an freien Elektronen gilt die elektromagnetische Lichttheorie, und die Frequenz der Streustrahlung ist gleich der der einfallenden. Bei der Streuung von Strahlung mit kleiner Wellenlänge, d. h. hoher ( $h\nu \gg mc^2$  Frequenz;  $h$  PLANCKSche Konstante,  $m$  Ruhmasse des Elektrons) dagegen kommen die korpuskularen Eigenschaften der elektromagnetischen Strahlung zum Vorschein. Der Streu-

prozeß ist hier als elastischer Stoß zweier Teilchen aufzufassen: des Elektrons mit einem Photon der Energie  $h\nu$  und dem Impuls  $h\nu/c$ . Ruhte das Elektron vor der Streuung, so ergeben sich aus den Erhaltungssätzen von Energie und Impuls die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} h\nu &= h\nu' + mc^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) \\ \frac{h\nu}{c} &= \frac{h\nu'}{c} \cos \theta + \frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos \varphi, \\ -\frac{h\nu'}{c} \sin \theta + \frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin \varphi &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wobei  $\beta = v/c$  das Verhältnis der Geschwindigkeit des Rückstoßelektrons zur Lichtgeschwindigkeit ist<sup>1)</sup>;  $\nu$  und  $\nu'$  sind die Frequenzen des einfallenden und des gestreuten Photons,  $\theta$  und  $\varphi$  der Streuwinkel des Photons und der „Rückstoßwinkel“ des Elektrons (Abb. 1).

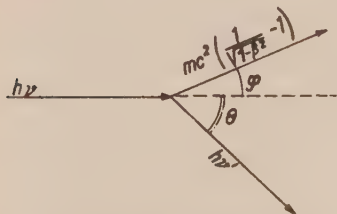


Abb. 1: COMPTON-Effekt.  $h\nu$  Energie des einfallenden Photons,  $h\nu'$  Energie des gestreuten Photons,  $mc^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right)$  ist die Energie des Rückstoßelektrons,  $\theta$  der Streuwinkel des Photons,  $\varphi$  der Winkel des Rückstoßelektrons.

Aus dem Impulserhaltungssatz folgt außerdem, daß die Flugrichtungen des einfallenden und des gestreuten Photons sowie des Rückstoßelektrons in einer Ebene liegen. Die erste der Beziehungen (1) drückt den Energiesatz bei der Streuung aus: Die Energie des einfallenden Photons ist gleich der Summe der Energie des gestreuten Photons und der kinetischen Energie des Elektrons, die ihm beim Streuakt übermittelt wird. Die beiden anderen Beziehungen (1) stellen den Impulssatz dar, und zwar entspricht die erste von ihnen der Erhaltung der Impulskomponente in

der Flugrichtung des einfallenden Photons, die zweite der Impulskomponente senkrecht dazu.

Durch einfache algebraische Umformungen erhält man aus (1) die Beziehungen, welche die Frequenzen der einfallenden und der gestreuten Strahlung verknüpfen:

$$\frac{h\nu'}{mc^2} = \frac{h\nu}{mc^2 + h\nu(1 - \cos \theta)} \quad (2)$$

oder für die entsprechenden Wellenlängen:

$$\lambda' = \lambda + \lambda_0(1 - \cos \theta), \quad (3)$$

dabei ist  $\lambda_0 = 2\pi\lambda_0$  und  $\lambda_0 = h/2\pi mc = 3,8619 \cdot 10^{-11}$  cm die COMPTON-Wellenlänge.

<sup>1)</sup> Wir geben die Zahlenwerte für einige Elementarkonstanten nach den in (13, 52) veröffentlichten Daten:

$$h = 6,6242 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}, \quad m = 9,1064 \cdot 10^{-28} \text{ g}, \quad c = 2,9978 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

$$e = 4,8025 \cdot 10^{-10} \text{ CGS.}$$

Wir drücken die kinetische Energie des Elektrons  $\varepsilon$  durch die Größe  $\gamma_2 = \varepsilon/mc^2$  aus. In diesen Einheiten können wir, indem wir noch  $h\nu'/mc^2 = \gamma_1$ ,  $h\nu/mc^2 = \gamma$  setzen, die erste Gleichung (1) folgendermaßen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \gamma_1 + \gamma_2; \\ \text{sowie die Beziehung (2) in der Form} \\ \gamma_1 &= \frac{\gamma}{1 + \gamma(1 - \cos \theta)}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Beziehungen (2, 3, 4) sagen aus, daß bei der Streuung von Photonen, deren Energie  $h\nu \lesssim mc^2$  ist, die Energie des gestreuten Photons verschieden von der des einfallenden Photons ist, so daß also auch die Frequenzen der einfallenden und der Streustrahlung nicht identisch sind: die Frequenz der Streustrahlung ist stets kleiner als die der einfallenden Strahlung (sie nähert sich ihr bei Abnahme des Streuwinkels). Im Fall sehr hoher Energie des einfallenden Photons ( $h\nu \gg mc^2$ ) kann die Energie des gestreuten Photons für beliebigen Streuwinkel nicht kleiner werden als  $mc^2/2$ . Die Erhaltungssätze von Energie und Impuls ermöglichen auch die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen den übrigen Größen, welche die Streuung kennzeichnen. Man erhält leicht eine Reihe von Beziehungen, die für den Experimentator von Nutzen sind. Für die Energie des Rückstoßelektrons erhalten wir

$$\gamma_2 = \frac{2\gamma^2}{1 + 2\gamma + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}, \quad (5)$$

wobei  $\gamma_2$  die kinetische Energie des Rückstoßelektrons und  $\varphi$  der Winkel zwischen der Einfallrichtung der Strahlung und der Flugrichtung des Elektrons nach der Streuung ist.

Für die Flugrichtung des Rückstoßelektrons erhalten wir

$$\operatorname{ctg} \varphi = (1 + \gamma) \operatorname{tg} \frac{\theta}{2}, \quad (6)$$

wobei  $\theta$  und  $\varphi$  die bisherige Bedeutung haben.

Für den Streuwinkel des Photons gelten folgende Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \sin^2 \theta &= \left( \frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma} \right) \left[ 2 - \left( \frac{1}{\gamma_1} - \frac{1}{\gamma} \right) \right], \\ \sin \theta &= \frac{2(\gamma + 1) \operatorname{tg} \varphi}{1 + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}, \\ \cos \theta &= \frac{(1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi - 1}{(1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi + 1}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Man kann also aus den Erhaltungssätzen sämtliche energetischen und Winkelbeziehungen für die Streuung von Photonen an einem Elektron und anderen Teilchen erhalten. Als Beispiel führen wir in Tabelle 1 die Abhängigkeit der Energie des Rückstoßelektrons vom Streuwinkel des Photons an (Energie der einfallenden Photonen 200 MeV).

Die Wahrscheinlichkeiten für die Streuung des Photons und das Fortfliegen eines Rückstoßelektrons mit gegebener Energie in eine gegebene Richtung ergeben sich in der Quantenelektrodynamik und werden in den folgenden Paragraphen behandelt.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Energie des Rückstoßelektrons vom Streuwinkel des Photons.  $\gamma = 400$  (200 MeV).

$\theta$	$\varphi$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$\theta^\circ$	$\varphi$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
0	90°	400	0	60	0° 14'	1,9	398,1
2	8° 08'	370	30	90	0° 08'	0,9	399,1
4	4° 00'	200	200	105	0° 06'	0,7	399,3
6	2° 44'	125	275	120	0° 04'	0,6	399,4
10	1° 38'	56,5	343,5	150	0° 02'	0,5	399,5
20	0° 48'	15,9	384,1	165	0° 01'	0,5	399,5
30	0° 32'	7,3	392,7	180	0°	0,5	399,5
45	0° 20'	3,4	396,6				

## 2. Wirkungsquerschnitt der COMPTON-Streuung am freien Elektron

In diesem Paragraphen werden die Formeln für den Wirkungsquerschnitt der COMPTON-Streuung an freien ruhenden und bewegten Elektronen angegeben. Ferner werden die Ausdrücke für die Streuquerschnitte im Fall verschiedener Polarisierung der einfallenden Photonen und verschiedener Orientierung der Elektronen in der streuenden Materie erörtert. Auch die Ausdrücke für die Strahlungskorrekturen am Streuquerschnitt, die man in letzter Zeit mit Hilfe der neuen Methoden der Quantenelektrodynamik erhielt, werden angegeben.

### a) Differentieller und integraler Streuquerschnitt am ruhenden freien Elektron

Die Streuung von Licht an freien Elektronen wird im klassischen Fall als Abstrahlung durch ein Elektron, das unter dem Einfluß des äußeren Strahlungsfeldes schwingt, beschrieben. Der Streuquerschnitt für eine unpolarisierte einfallende Strahlung wird durch die Formel von THOMSON gegeben

$$d\sigma = \frac{r_0^2}{2} (1 + \cos^2 \theta) d\Omega, \quad (8)$$

dabei ist  $r_0 = e^2/mc^2 = 2,8182 \cdot 10^{-13}$  cm der sogenannte klassische Elektronenradius,  $\theta$  der Streuwinkel des Photons, und der integrale Querschnitt beträgt

$$\sigma_0 = \frac{8}{3} \pi r_0^2 = 6,6537 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^2. \quad (8a)$$

Der Streuquerschnitt der relativistischen Quantenelektrodynamik ergibt sich mit Hilfe der Störungstheorie bei der Behandlung der Wechselwirkung von Photon und Elektron, wobei das Elektron durch die DIRAC-Gleichung beschrieben wird. Hierbei benutzt man eine Entwicklung des Ausdrucks für die Wechselwirkungsenergie von Photon und Elektron nach Potenzen der

Feinstrukturkonstante  $e^2/\hbar c \approx 1/137$  mit  $\hbar = \hbar/2\pi$ . Da die Matrixelemente der Wechselwirkung nur für solche Übergänge nicht verschwinden, bei denen jeweils nur ein Photon absorbiert oder emittiert wird, kann ein Streuprozess, der unter Beteiligung zweier Photonen vor sich geht, nur über einen Zwischenzustand verwirklicht werden. Die Wahrscheinlichkeit solcher Übergänge ist proportional  $e^4$ , da die Wahrscheinlichkeit für die Absorption bzw. für die Emission eines Photons proportional  $e^2$  ist. Eine Berechnung der Matrixelemente der Wechselwirkung und eine Summation über die Zwischenzustände führt zu nachstehender Formel für den differentiellen Streuquerschnitt im Fall einer eben polarisierten einfallenden Strahlung; sie wurde zuerst von KLEIN-NISHINA (9) und unabhängig davon auf strengere Weise von TAMM (10) abgeleitet:

$$d\sigma = \frac{1}{4} r_0^2 \frac{\gamma_1^2}{\gamma^2} \left[ \frac{\gamma}{\gamma_1} + \frac{\gamma_1}{\gamma} - 2 + 4 \cos^2 \Theta \right] d\Omega. \quad (9)$$

Die Formel (9) gibt die Anzahl der Photonen an, die in einen Raumwinkel  $d\Omega$  gestreut werden, dessen Achse einen Winkel  $\theta$  mit der Einfallsrichtung der Photonen bildet. Die Größen  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  und  $r_0$  haben die bisherige Bedeutung:  $\Theta$  ist der Winkel zwischen den Polarisationsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Photons (d. h. der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor  $e_0$  der einfallenden Strahlung und dem elektrischen Vektor  $e$  der Streustrahlung). Ist die einfallende Strahlung unpolarisiert, so erhält man aus Formel (9) durch Mittelung über den Winkel  $\alpha$  zwischen der Ebene durch die Einfallsrichtung des Strahls und seinen Polarisationsvektor und der Ebene durch die Richtungen des einfallenden und des Streustrahls:

$$d\sigma = \frac{1}{2} r_0^2 \frac{\gamma_1^2}{\gamma^2} \left[ \frac{\gamma}{\gamma_1} + \frac{\gamma_1}{\gamma} - \sin^2 \theta \right] d\Omega. \quad (10)$$

Im Fall einer eben polarisierten einfallenden Strahlung stellt man die Streustrahlung zweckmäßigerweise als Summe zweier linear polarisierter Komponenten dar (12). In dem Fall, daß der Polarisationsvektor der Streustrahlung senkrecht auf dem der einfallenden Strahlung steht ( $\cos \Theta = 0$ ), bezeichnen wir den Streuquerschnitt mit  $d\sigma_{\perp}$ , im andern Fall, wenn die Polarisationsvektoren der einfallenden und der Streustrahlung in einer Ebene mit der Richtung der einfallenden Strahlung liegen, mit  $d\sigma_{\parallel}$ . Aus (9) geht unmittelbar hervor, daß im nichtrelativistischen Fall ( $\hbar\nu \ll mc^2$ ), wo nach (2) bis (4) die Frequenz der Streustrahlung gleich der der einfallenden Strahlung ist, die Streuquerschnitte  $d\sigma_{\perp}$  und  $d\sigma_{\parallel}$  folgende Werte haben

$$d\sigma_{\perp} = 0, \quad d\sigma_{\parallel} = r_0^2 \cos^2 \Theta d\Omega. \quad (11)$$

Liegen die Polarisationsvektoren der einfallenden und der Streustrahlung in einer Ebene mit der Streurichtung, so kann man den Winkel  $\Theta$  zwischen den Polarisationsvektoren leicht durch den Streuwinkel des Photons  $\theta$  und den Winkel  $\alpha$  ausdrücken. Wie man leicht zeigen kann, ist nämlich

$$\cos^2 \Theta = 1 - \cos^2 \alpha \sin^2 \theta, \quad (12)$$

woraus wir statt (11) erhalten

$$d\sigma_{\perp} = 0; \quad d\sigma_{\parallel} = r_0^2 d\Omega (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \alpha); \quad (13)$$

das bedeutet, daß die Streustrahlung völlig polarisiert ist, wenn die einfallende Strahlung polarisiert war. Dieses Ergebnis entspricht der klassischen Vorstellung über die Streuung durch freie Elektronen, die unter der Einwirkung der einfallenden Welle in Richtung von deren elektrischem Vektor schwingen. Die Formel (13) ist identisch mit der Formel von THOMSON für eine polarisierte einfallende Strahlung. Im Fall einer unpolarisierten einfallenden Strahlung erhalten wir (8) aus (13) durch Mittelung über  $\alpha$ .

Im ultrarelativistischen Fall, wo  $h\nu \gg mc^2$  ist, muß man Streuung in kleine und in große Winkel unterscheiden. Bei der Streuung in hinreichend kleine Winkel ist nach (4) die Frequenz der Streustrahlung gleich der Frequenz der einfallenden Strahlung. Wegen (4) lautet die Bedingung dafür, daß sich die Frequenz bei der Streuung nicht ändert,

$$\gamma(1 - \cos \theta) \ll 1. \quad (14)$$

In diesem Fall ist  $\gamma_1 \cong \gamma$ , und man erhält wieder die Formeln (11), (13) für den Querschnitt.

Ganz anders liegen die Dinge bei der Streuung in große Winkel.

Die Bedingung (14) ist in diesem Fall nicht erfüllt und wir erhalten aus (4) die Bedingung

$$\gamma_1 \cong \frac{1}{1 - \cos \theta} \quad (15)$$

(es ist ja  $\gamma \gg 1$ ).

Aus (15) geht hervor, daß  $\gamma_1 \ll \gamma$  ist, und die KLEIN-NISHINA-Formel<sup>1)</sup> (10) liefert im Fall großer Streuwinkel

$$d\sigma_{\perp} = d\sigma_{\parallel} = \frac{1}{4} r_0^2 \frac{\gamma_1}{\gamma} d\Omega, \quad (16)$$

da das zweite und das dritte Glied in der Klammer der Formel (10) klein gegen das erste Glied sind.

Die gewonnene Beziehung zeigt, daß im ultrarelativistischen Fall die Streustrahlung unpolarisiert ist ( $d\sigma_{\perp} = d\sigma_{\parallel}$ ), und zwar auch bei polarisierter einfallender Strahlung; infolge der COMPTON-Streuung in große Winkel wird also die Strahlung vollständig depolarisiert. Hierbei ist zu sagen, daß im Fall  $h\nu \approx mc^2$ , wo die Erscheinung nicht mehr durch die klassische Formel von THOMSON beschrieben wird, aus Formel (9) hervorgeht, daß

$$d\sigma_{\parallel} > d\sigma_{\perp}, \quad (17)$$

ist, d. h., daß auch bei der Streuung um große Winkel die Streustrahlung teilweise in der durch den Polarisationsvektor  $\mathbf{e}_0$  der einfallenden Strahlung und die Streurichtung gegebenen Ebene polarisiert ist. Aus der Beziehung (12) geht hervor, daß die maximale partielle Polarisation erreicht wird, wenn der Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung senkrecht auf der Ebene durch die Richtungen von einfallender und Streustrahlung steht. Bei der Streuung einer ursprünglich unpolarisierten Strahlung ist also die Streustrahlung in der zur Streuebene senkrechten Richtung teilweise polarisiert.

<sup>1)</sup> Anm. d. dtsh. Red.: Im Original durchweg als „Formel von KLEIN-NISHINA-TAMM“ bezeichnet. Wir schließen uns der im deutschen Sprachgebrauch üblichen Bezeichnung an.

Die KLEIN-NISHINA-Formel kann man etwas anders schreiben, wenn man die Energie des gestreuten Photons durch seinen Streuwinkel und den Raumwinkel durch den Streuwinkel  $\theta$  und das Azimut  $\alpha'$  ausdrückt;

$$d\sigma = \frac{r_0^2}{2} \left\{ \frac{[\gamma(1 - \cos \theta) + \cos^2 \theta][1 + \gamma(1 - \cos \theta)] + 1}{[1 + \gamma(1 - \cos \theta)]^3} \right\} \sin \theta d\theta d\alpha'. \quad (18)$$

In gewissen Fällen ist es zweckmäßig, den Winkel  $\theta$  aus der Formel (10) zu eliminieren und den Querschnitt als Funktion der Energien des einfallenden und des gestreuten Photons auszudrücken. Hierzu stellen wir fest, daß nach (4)

$$d\gamma_1 = - \frac{\gamma^2 \sin \theta d\theta}{[1 + \gamma(1 - \cos \theta)]^2} = - \gamma_1^2 \sin \theta d\theta, \quad (19)$$

und folglich

$$|d\Omega| = |\sin \theta d\theta d\alpha'| = \left| \frac{d\gamma_1}{\gamma_1^2} d\alpha' \right| \quad (20)$$

gilt. Setzen wir (20) in (10) ein und ersetzen wir  $\theta$  durch  $\gamma$  und  $\gamma_1$ , so erhalten wir nach (7):

$$d\sigma = \frac{r_0^2}{2} \frac{d\gamma_1}{\gamma_1} \frac{1}{\gamma} \left[ 1 + \left( \frac{\gamma_1}{\gamma} \right)^2 - 2 \frac{\gamma_2}{\gamma^2} + \frac{\gamma_2^2}{\gamma^3 \gamma_1} \right] d\alpha', \quad (21)$$

wobei  $\gamma$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  die Energie des einfallenden Photons, des gestreuten Photons und die kinetische Energie des Rückstoßelektrons, ausgedrückt in der Einheit  $mc^2$ , sind.

Bei  $\gamma \gg 1$  geht die Formel (21) für kleine  $\theta$  über in

$$d\sigma = \frac{r_0^2}{2} \frac{d\gamma_1}{\gamma_1} \frac{1}{\gamma} \left[ 1 + \left( \frac{\gamma_1}{\gamma} \right)^2 \right] d\alpha'. \quad (22)$$

Setzen wir in (10)  $\sin \theta$  nach Formel (7) und  $\gamma_1$  nach Formel (4) ein und drücken den Raumwinkel  $d\Omega$  durch  $\varphi$ ,  $\alpha'$ ,  $d\varphi$ ,  $d\alpha'$  aus, so erhalten wir nach einer Integration über  $\alpha'$  folgende Formel

$$\begin{aligned} d\sigma = & 4\pi r_0^2 \frac{(1 + \gamma)^2 \operatorname{tg} \varphi}{\cos^2 \varphi [1 + 2\gamma + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi] [1 + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi]} \times \\ & \times \left\{ 1 - \frac{2}{\gamma} - \frac{2}{\gamma^2} + \left( \frac{2}{\gamma} + \frac{1}{\gamma^2} \right) \frac{1 + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}{1 + 2\gamma + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\gamma^2} \frac{1 + 2\gamma + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi}{1 + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi} + \frac{[1 + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi]^2}{[1 + 2\gamma + (1 + \gamma)^2 \operatorname{tg}^2 \varphi]^2} \right\} d\varphi. \quad (23) \end{aligned}$$

Sie gibt den differentiellen COMPTON-Streuquerschnitt für eine Streuung des Elektrons in das Intervall  $\varphi$ ,  $\varphi + d\varphi$  an. Diese Formel ist für den Vergleich mit dem Experiment zweckmäßiger als die Formel (10), denn man beobachtet gewöhnlich eben die Rückstoßelektronen. Als Beispiel bringen wir einige Darstellungen des differentiellen Querschnitts in Polarkoordinaten.

Abb. 2 gibt den Wirkungsquerschnitt bezogen auf die Raumwinkeleinheit für die in den Winkel  $\varphi$  gestreuten Elektronen wieder, Abb. 3 dasselbe bezogen auf die Einheit des Winkels  $\varphi$ . Entsprechende Darstellungen für die Anzahl der in der Richtung  $\theta$  fortfliegenden Photonen sind in Abb. 4 und 5 wiedergegeben.

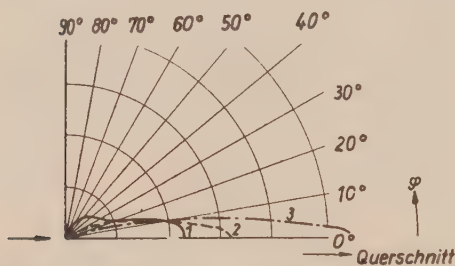


Abb. 2: Polardiagramm des differentiellen Querschnitts pro Raumwinkeleinheit für die in einen gegebenen Winkel  $\varphi$  gestreute Elektronenzahl für verschiedene Einfallsenergien der Photonen; 1:  $\gamma = 1$ , 2:  $\gamma = 2$ , 3:  $\gamma = 5, 4$ .

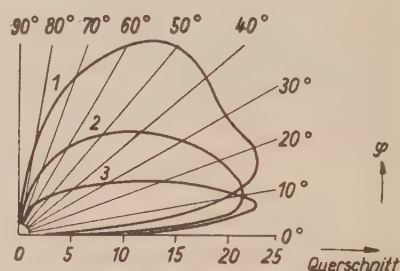


Abb. 3: Polardiagramm des differentiellen Streuquerschnitts pro Winkeleinheit für die unter einem gegebenen Winkel  $\varphi$  gestreute Elektronenzahl bei verschiedenen Einfallsenergien der Photonen, 1:  $\gamma = 1$ , 2:  $\gamma = 2, 3$ , 3:  $\gamma = 5, 4$ .

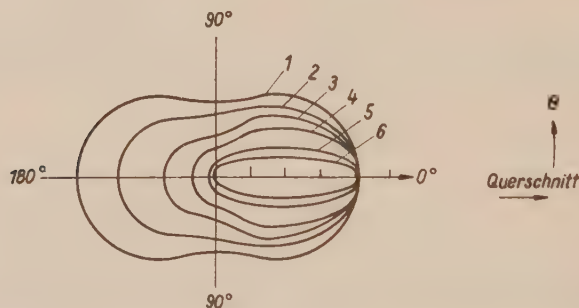


Abb. 4: Polardiagramm des differentiellen Streuquerschnitts pro Raumwinkeleinheit für die unter einem Winkel  $\varphi$  gestreute Photonenanzahl bei verschiedenen Einfallsenergien der Photonen; 1:  $\gamma \approx 0$ , 2:  $\gamma = 0,1$ , 3:  $\gamma = 0,4$ , 4:  $\gamma = 1$ , 5:  $\gamma = 4$ , 6:  $\gamma = 10$ .

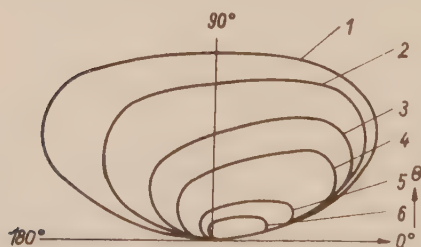


Abb. 5: Polardiagramm des differentiellen Streuquerschnitts pro Winkeleinheit für die in Richtung  $\varphi$  gestreute Photonenanzahl bei verschiedenen Einfallsenergien der Photonen; 1:  $\gamma \approx 0$ , 2:  $\gamma = 0,1$ , 3:  $\gamma = 0,4$ , 4:  $\gamma = 1$ , 5:  $\gamma = 4$ , 6:  $\gamma = 10$ .

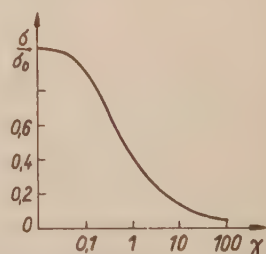


Abb. 6: Abhängigkeit des COMPTON-Streuquerschnitts von der Einfallsenergie des Photons.

Integrieren wir den Ausdruck (18) über  $\theta$  und über  $\alpha'$ , so erhalten wir den integralen Querschnitt:

$$\sigma = 2\pi r_0^2 \left\{ \frac{1+\gamma}{\gamma^3} \left[ \frac{2\gamma(1+\gamma)}{1+2\gamma} - \ln(1+2\gamma) \right] + \frac{1}{2\gamma} \ln(1+2\gamma) - \frac{1+3\gamma}{(1+2\gamma)^2} \right\} \quad (24)$$

Für kleine Energien des einfallenden Photons ( $\gamma \ll 1$ ) geht der Ausdruck (24) über in

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \left( 1 - 2\gamma + \frac{26}{5} \gamma^2 - \dots \right). \quad (25)$$

Für große Energien des einfallenden Photons ( $\gamma \gg 1$ ) erhalten wir

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{1}{\gamma} \left( \ln 2\gamma + \frac{1}{2} \right). \quad (26)$$

In Abb. 6 ist die Abhängigkeit der Größe  $\sigma$  von der Energie des einfallenden Photons dargestellt. Der Ausdruck (26) und die Kurve in Abb. 6 zeigen, daß der Querschnitt der COMPTON-Streuung mit wachsender Energie des einfallenden Photons abnimmt.

Die heutigen Vorstellungen über das Elektron zwingen uns zu der Annahme, daß die KLEIN-NISHINA-Formel bis zu sehr hohen Energien des einfallenden Photons gilt. Abweichungen von der üblichen KLEIN-NISHINA-Formel können infolge der Strahlungsrückwirkung auftreten. In der klassischen Elektrodynamik hat die Formel von THOMSON für den integralen Streuquerschnitt unter Berücksichtigung der Strahlungsrückwirkung folgende Form (14):

$$\sigma = \frac{8}{3} \pi r_0^2 \left( 1 - \frac{4}{9} \frac{r_0^2}{\lambda^2} \cdot 4\pi^2 + \dots \right). \quad (27)$$

In dem Gebiet der Anwendbarkeit der klassischen Elektrodynamik ( $\lambda \gg \frac{h}{2\pi mc}$ , d. h.  $\lambda \ll \lambda_0 = 3,8619 \cdot 10^{-11}$  cm) sind die Korrekturen, die auf der Rückwirkung beruhen, klein.

In der Quantenelektrodynamik wurde für den Bereich hoher Energien der einfallenden Photonen von NEMIROWSKI (14) folgende Formel abgeleitet:

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{1}{\gamma} \left( \ln 2\gamma + \frac{1}{2} \right) [1 - \alpha^2 (\ln 2\gamma)^2], \quad (28)$$

Sie unterscheidet sich von der KLEIN-NISHINA-Formel durch den Faktor  $[1 - \alpha^2 (\ln 2\gamma)^2]$ , wobei  $\alpha = 2\pi e^2/hc \approx 1/137$  ist. Aus (28) geht hervor, daß die Strahlungsrückwirkung nur bei sehr hohen Energien von merklichem Einfluß ist. Der zweite Summand in der eckigen Klammer  $[1 - \alpha^2 (\ln 2\gamma)^2]$  wird vergleichbar mit Eins (was einer hundertprozentigen Abweichung von der üblichen Formel für den integralen Wirkungsquerschnitt entspricht) erst bei einer Energie des einfallenden Photons  $h\nu \approx 2 \cdot 10^{60}$  eV, das heißt bei einer Wellenlänge  $\lambda \approx 10^{-70}$  cm. Bei kleineren Energien liefern die Korrekturen von  $h\nu \approx 10^{16}$  eV an etwa 2,5%, für  $h\nu \approx 137 mc^2$  weniger als 0,2%.

In der Quantenelektrodynamik, die das Elektron als punktförmig auffaßt, gilt also die KLEIN-NISHINA-Formel bis zu sehr hohen Photoneneinfallsenergien.

### b) COMPTON-Streuquerschnitt am bewegten Elektron

In einigen Problemen, beispielsweise bei der Behandlung der COMPTON-Streuung von Photonen an den Teilchen der kosmischen Strahlung außerhalb der Erdatmosphäre (15), hat man die Streuung am bewegten Elektron zu untersuchen. Man kann die Streuung entweder in dem mit dem Elektron verbundenen Koordinatensystem oder im Koordinatensystem des Laboratoriums betrachten. Im zweiten Fall hat man den Streuquerschnitt in entsprechender Weise zu transformieren.

In diesem Abschnitt wird eine Formel für den Streuquerschnitt abgeleitet, und zwar für ein Koordinatensystem, in dem sich das Elektron mit beliebiger konstanter Geschwindigkeit bewegt. Aus dieser Formel erhält man insbesondere einen Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem von einfallendem Photon und Elektron.

Der differentielle COMPTON-Streuquerschnitt  $\sigma(\gamma, \theta) d\Omega$  an einem Elektron, das sich mit konstanter Geschwindigkeit bewegt, läßt sich durch eine Transformation der KLEIN-NISHINA-Formel aus dem Bezugssystem, in dem das Elektron ruht, gewinnen. Man kann den Streuquerschnitt als Verhältnis der Anzahl der pro Zeiteinheit in einen gegebenen Raumwinkel gestreuten Photonen zur Anzahl der Photonen definieren, die in der gleichen Zeit durch eine feste Einheitsfläche hindurchtreten.

Um den Streuquerschnitt bequemer von einem Koordinatensystem in ein anderes transformieren zu können, führen wir die Hilfsgröße  $A(\gamma, \theta) d\Omega$  ein, die folgendermaßen definiert ist. Von  $N_1$  Teilchen, die durch die feste Fläche  $q$  durchtreten, mögen  $dN_2$  Teilchen in den Raumwinkel  $d\Omega$  gestreut werden. Das Verhältnis von  $dN_2$  zu  $N_1/q$  bezeichnen wir mit  $A(\gamma, \theta) d\Omega$ .

Offenbar sind die Größen  $N_1$  und  $dN_2$  invariant gegenüber LORENTZ-Transformationen. PAULI zeigte (16), daß der Querschnitt  $q$  des Photonenstrahls ebenfalls invariant gegen LORENTZ-Transformationen ist<sup>1)</sup>. Im Fall der Photonenstreuung ist also die Größe

$$A(\gamma, \theta) d\Omega = \frac{dN_2}{N_1/q} \quad (29)$$

eine Invariante. Hierbei ist  $\gamma$  die Photonenenergie,  $\theta$  der Streuwinkel.

1) Da der Umstand, daß der Querschnitt eines Lichtbündels gegenüber LORENTZ-Transformationen invariant ist, nicht trivial ist, bringen wir hier einen elementaren Beweis. Die Anzahl der Photonen in dem zylindrischen Volumen eines Lichtbündels, das durch den Querschnitt  $q$  und eine Erzeugende von der Länge  $l = c\Delta t$  begrenzt wird, ist invariant:

$$N = \varrho V = \varrho' V', \quad (a)$$

Dabei ist  $N$  die Gesamtzahl der Teilchen im Volumen  $V$ ,  $\varrho$  die Photonendichte. Die gestrichenen Buchstaben bedeuten die entsprechenden Größen im bewegten Bezugssystem. Aus (a) folgt:

$$\varrho c \Delta t q = \varrho' c \Delta t' q'. \quad (b)$$

Kennt man also das Transformationsgesetz für den Raumwinkel, so kann man aus  $A(\gamma, \theta) d\Omega = A_0(\gamma_0, \theta_0) d\Omega_0$  leicht die Größe  $A(\gamma, \theta)$  in dem neuen Koordinatensystem bestimmen, wenn  $A_0(\gamma_0, \theta_0)$  ihr Wert im alten Koordinatensystem ist. Im Falle des ruhenden Elektrons stimmt der Querschnitt  $\sigma_0(\gamma_0, \theta_0) d\Omega_0$  mit der Größe  $A_0(\gamma_0, \theta_0) d\Omega_0$  überein. Im Falle des bewegten Elektrons dagegen ist der Querschnitt  $\sigma(\gamma, \theta) d\Omega$  verschieden von der Größe  $A(\gamma, \theta) d\Omega$ , und zwar um den Faktor  $\frac{t_0}{t} = 1 - \frac{v}{c} \cos \alpha$ , wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des Elektrons und der Fortpflanzungsrichtung der einfallenden Welle ist;  $v$  ist die Geschwindigkeit des Elektrons vor dem Stoß mit dem Photon. In der Tat durchsetzen die Photonen, die in der Zeit  $t_0$  durch eine feste Fläche treten, eine zusammen mit dem Elektron bewegte Fläche in der davon verschiedenen Zeit

$$t = \frac{t_0}{1 - \frac{v}{c} \cos \alpha}$$

Kennt man also die Größe  $A(\gamma, \theta)$ , so kann man den Streuquerschnitt am bewegten Elektron leicht bestimmen:

$$\sigma(\gamma, \theta) d\Omega = A(\gamma, \theta) \cdot \frac{t_0}{t} \cdot d\Omega.$$

Die Größe  $A(\gamma, \theta)$  finden wir nach PAULI aus der Bedingung

$$A(\gamma, \theta) d\Omega = A_0(\gamma_0, \theta_0) d\Omega_0.$$

Führen wir die entsprechenden Substitutionen durch, so erhalten wir den Streuquerschnitt an einem mit der Geschwindigkeit  $v$  bewegten Elektron

$$\begin{aligned} \sigma(\gamma, \theta) d\Omega &= \frac{r_0^2}{2} \frac{\gamma_1^2}{\gamma^2} \frac{(1 - \beta^2)}{(1 - \beta \cos \alpha)^2} \times \\ &\times \left[ \frac{\gamma}{\gamma_1} \cdot \frac{(1 - \beta \cos \alpha)}{(1 - \beta \cos \alpha')} + \frac{\gamma_1}{\gamma} \frac{(1 - \beta \cos \alpha')}{(1 - \beta \cos \alpha)} - \sin^2 \theta_0 \right] d\Omega. \end{aligned} \quad (30)$$

Aus (a) und (b) erhalten wir

$$\frac{V}{\Delta t q} = \frac{V'}{\Delta t' q'}. \quad (c)$$

Unter Benutzung der Beziehung  $Vv = V'v'$  (17) erhalten wir aus (c):

$$v q \Delta t = v' q' \Delta t'. \quad (d)$$

Da die Anzahl  $n$  der Wellenlängen, die in das betrachtete Volumen fallen, invariant ist, wird  $\Delta t = nT$  und  $\Delta t' = nT'$ , wobei  $T$  die der Frequenz  $\nu$  entsprechende Periode ist, und man kann die Formel (d) folgendermaßen schreiben:

$$\nu T q = \nu' T' q',$$

also

$$q = q'.$$

Dabei ist  $\theta_0$  der Streuwinkel des Photons in dem Bezugssystem, in dem das Elektron vor dem Stoß ruhte, ferner ist

$$\sin^2 \theta_0 = \sqrt{1 - \beta^2} \left[ \frac{1}{\gamma_1 (1 - \beta \cos \alpha')} - \frac{1}{\gamma (1 - \beta \cos \alpha)} \right] \times \\ \times \left\{ 2 - \sqrt{1 - \beta^2} \left[ \frac{1}{\gamma_1 (1 - \beta \cos \alpha')} - \frac{1}{\gamma (1 - \beta \cos \alpha)} \right] \right\}. \quad (31)$$

$\gamma$  und  $\gamma_1$  sind die Energien des einfallenden und des gestreuten Photons;  $\alpha$  und  $\alpha'$  die Winkel zwischen der Einfalls- bzw. Streurichtung des Photons und der Geschwindigkeit des Elektrons vor dem Stoß;  $\beta = v/c$ .  $v$  ist die Geschwindigkeit des Elektrons vor dem Stoß.

Man nimmt gewöhnlich an, man könne bei der Berechnung des Streuquerschnitts die Bewegung des Elektrons vor dem Streuakt dann vernachlässigen, wenn dessen kinetische Energie vor der Streuung viel kleiner ist als die Energie von einfallendem und gestreutem Photon. Das ist jedoch nicht der Fall: Unabhängig von den Energien des einfallenden und des gestreuten Photons unterscheidet sich der Streuquerschnitt am bewegten Elektron von dem am ruhenden Elektron.

Aus (30) und (31) geht hervor, daß man die Bewegung des Elektrons bei der Berechnung des COMPTON-Streuquerschnitts vernachlässigen kann, wenn die Bedingung  $v \ll c$  erfüllt ist, d. h., wenn die kinetische Energie des Elektrons wesentlich kleiner als  $mc^2$  ist. Diese Bedingung bleibt für beliebig hohe Energien von einfallendem und gestreutem Photon in Kraft (16). Schon hieraus ist qualitativ klar, daß man selbst für sehr hohe Energien von einfallendem und gestreutem Photon die Energie eines Elektrons im Atomverband nicht vernachlässigen kann (das Elektron nicht als frei betrachten darf), wenn diese Energie mit  $mc^2$  vergleichbar wird. Wie in (18) gezeigt wird, sind die Abweichungen von der KLEIN-NISHINA-Formel in diesem Fall von der Größenordnung  $(v/c)^2$ . Für die Streuung an einem Elektron der K-Schale ergibt das Abweichungen von der Größenordnung  $(ze^2/\hbar c)^2 = (z/137)^2$ , was für schwere Elemente durchaus merklich ist. Bei der Streuung von Photonen, selbst wenn diese sehr hohe Energie haben, an den Elektronen der inneren Schalen schwerer Elemente kann man also in keinem Fall die Elektronen als frei betrachten. Dagegen kann man das im Falle der leichten Elemente praktisch stets.

Unter Benutzung der Formeln (30) und (31) erhält man leicht einen Ausdruck für den COMPTON-Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem von einfallendem Photon und Elektron, d. h. in dem Bezugssystem, in dem der Gesamtimpuls von Photon und Elektron verschwindet. Die Geschwindigkeit dieses Systems gegenüber dem Laborsystem läßt sich aus der Bedingung ermitteln, daß in diesem System der Gesamtimpuls der stoßenden Teilchen Null sein soll, und aus der LORENTZ-Transformation für den Impuls. Eine einfache Rechnung führt zu folgender Geschwindigkeit des Schwerpunktsystems gegenüber dem Laborsystem:

$$v = \frac{\gamma}{\gamma + 1} \cdot c. \quad (32)$$

Setzen wir diesen Ausdruck für  $v$  in (30) und (31) ein, so erhalten wir eine Formel für den Querschnitt im Schwerpunktsystem der stoßenden Teilchen:

$$\sigma_{ss}(\gamma, \theta) d\Omega_{ss} = \frac{r_0^2}{2} \left( \frac{2\gamma + 1}{\gamma + 1} \right) \left\{ \frac{1}{1 + \gamma(1 + \cos \theta_{ss})} + \frac{1 + \gamma(1 + \cos \theta_{ss})}{(1 + 2\gamma)^2} - \frac{1 - \cos^2 \theta_{ss}}{[1 + \gamma(1 + \cos \theta_{ss})]^2} \right\} d\Omega_{ss}. \quad (33)$$

Hierbei ist  $\gamma$  die Energie des einfallenden Photons im Laborsystem. Im Schwerpunktsystem erhält man diese Energie aus  $\gamma$  vermöge der Beziehung

$$\gamma_{ss} = \frac{\gamma}{\sqrt{2\gamma + 1}}. \quad (34)$$

In Tabelle II sind die Werte von  $d\sigma_{ss}$  für verschiedene Streuwinkel  $\theta_{ss}$  bei  $\gamma \gg 1$  zusammengestellt.

Tabelle II. Abhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitts vom Streuwinkel des Photons  $\theta_{ss}$  im Schwerpunktsystem.

$\theta_{ss}$ in $^\circ$	$d\sigma_{ss}$	$\theta_{ss}$ in $^\circ$	$d\sigma_{ss}$
0	$r_0^2 \frac{1}{\gamma} d\Omega_{ss}$	120	$r_0^2 \frac{1}{\gamma} \frac{17}{8} d\Omega_{ss}$
60	$r_0^2 \frac{1}{\gamma} \frac{25}{24} d\Omega_{ss}$	180	$r_0^2 \frac{1}{\gamma} d\Omega_{ss}$
90	$r_0^2 \frac{1}{\gamma} \frac{5}{4} d\Omega_{ss}$		

In Abb. 7 ist der differentielle Streuquerschnitt bezogen auf den Einheitsraumwinkel im Schwerpunktsystem der stoßenden Teilchen in seiner Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\theta_{ss}$  im gleichen System für verschiedene Energien des ein-

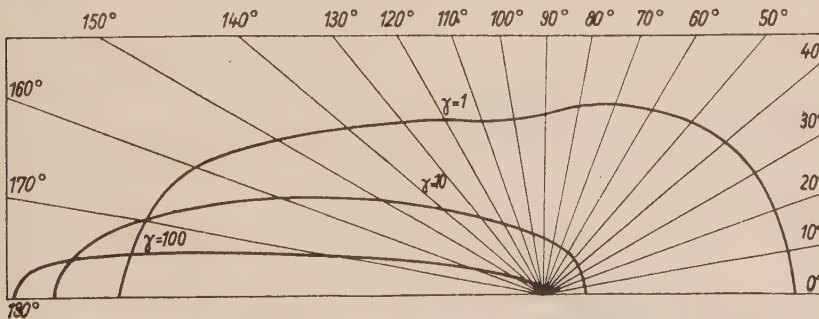


Abb. 7: Abhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitts pro Raumwinkeleinheit im Schwerpunktsystem der stoßenden Teilchen vom Winkel  $\theta_{ss}$  für verschiedene Einfallenergien der Photonen.

fallenden Photons dargestellt. Die Energien des einfallenden Photons sind auf das Laborsystem bezogen. Der Streuquerschnitt ist also auch im Schwerpunktsystem nicht isotrop. Für sehr hohe Energien des einfallenden Photons

fliegen fast alle gestreuten Photonen in einen schmalen Kegel „nach hinten“. In diesem Fall liegen die Dinge genau so, als ob das Elektron ein kleiner Spiegel wäre, der die einfallenden Photonen reflektiert. Selbstverständlich ist der gesamte Streuquerschnitt im Schwerpunktsystem, der sich durch Integration des Ausdrucks (33) über den Raumwinkel  $4\pi$  ergibt, gleich dem gesamten Streuquerschnitt (24) im Laborsystem. In der Tat kann man ja den Streuquerschnitt als eine Fläche definieren, die senkrecht zur Bewegungsrichtung des einfallenden Photons steht, d. h. zur Richtung der Geschwindigkeit des Schwerpunktsystems. Die Größe dieser zur Bewegungsrichtung des neuen Bezugssystems senkrechten Fläche ändert sich bei einer LORENTZ-Transformation nicht, und folglich ist der gesamte Streuquerschnitt invariant gegenüber einer solchen Transformation.

### c) Die Polarisation beim COMPTON-Effekt an orientierten Elektronen

Gewöhnlich berechnet man den COMPTON-Streuquerschnitt für den Fall nicht orientierter Elektronen; bei der Berechnung des Querschnitts erfolgt die Summation über alle möglichen Spinrichtungen für den Anfangs- und den Endzustand. Die Streuung an orientierten Elektronen wurde in Arbeiten von NISHINA (19), FRANZ (20), FANO (21) und SELDOWITSCH (22) theoretisch behandelt. Wie in der Arbeit von FRANZ (20) gezeigt wird, sind der Streuquerschnitt an orientierten Elektronen und die Polarisation der Streustrahlung für verschiedene Polarisationszustände der einfallenden Photonen verschieden. Im Fall einer linear polarisierten einfallenden Strahlung hängt der Streuquerschnitt nicht von der Spinorientierung des Elektrons ab und wird durch die gleiche Formel (9) gegeben, wie für die Streuung an nicht orientierten Elektronen. Der Polarisationszustand der Streustrahlung hängt dagegen von der Orientierung der streuenden Elektronen ab.

Im Fall nicht orientierter Elektronen ist die in große Winkel gestreute Strahlung für hohe Energien der einfallenden Photonen unpolarisiert und für Photoneneinflenergien der Größenordnung  $mc^2$  teilweise polarisiert. Im Fall orientierter Elektronen hat der Querschnitt denselben Wert wie für nicht orientierte, die Streustrahlung aber ist für hohe Energien zirkular und für kleine Energien elliptisch polarisiert (20).

Im Fall der Streuung einer elliptisch polarisierten Strahlung an orientierten Elektronen hängt der Wirkungsquerschnitt von der Spinorientierung der streuenden Elektronen ab. Nach (19) beträgt er

$$d\sigma = \frac{r_0^2}{2} d\Omega \frac{\gamma_1^2}{\gamma^2} \left\{ \frac{\gamma_1}{\gamma} + \frac{\gamma}{\gamma_1} - 2 [(\mathbf{b}_1 \mathbf{n}_1)^2 + (\mathbf{b}_2 \mathbf{n}_1)^2] \pm \right. \\ \left. \pm 2b_1b_2(1 - \cos \theta) [\gamma_1 (\mathbf{n} \vec{\sigma}) + \gamma \cos \theta (\mathbf{n} \vec{\sigma})] \right\}, \quad (35)$$

wobei die Richtungen der Vektoren  $\mathbf{b}_1$  und  $\mathbf{b}_2$  mit den Hauptachsenrichtungen der Polarisationsellipse übereinstimmen; die Längen dieser Vektoren sind proportional den Längen dieser Achsen,  $b_1^2 + b_2^2 = 1$ . Die Einheitsvektoren  $\mathbf{n}$  und  $\mathbf{n}_1$  liegen in Richtung des einfallenden bzw. des gestreuten Strahls, der

Einheitsvektor  $\vec{\sigma}$  gibt die Orientierung des Elektronenspins vor der Streuung an. Das Vorzeichen + entspricht einer Drehung der Polarisationssebene der einfallenden Strahlung im Uhrzeigersinn (d. h. einer Rechtspolarisation), das Vorzeichen — einer Linkspolarisation. Die Streustrahlung ist im allgemeinen ebenfalls elliptisch polarisiert.

Der Spezialfall einer *Streuung um 180°* im Fall einer zirkular polarisierten Strahlung wurde von SELDOWITSCH (22) behandelt. Das gleiche Ergebnis kann man auch aus der allgemeinen Formel erhalten. Für eine rechtszirkular polarisierte einfallende Strahlung (der Index  $r$  am Querschnitt deutet die Rechtspolarisation an) ist

$$d\sigma_{r+} = r_0^2 d\Omega \frac{1}{1 + 2\gamma}, \quad (36)$$

bei  $n\vec{\sigma} = 1$ , d. h., wenn der Spin in Einfallsrichtung des Photons liegt (Index +) und

$$d\sigma_{r-} = r_0^2 d\Omega \frac{1}{(1 + 2\gamma)^3}, \quad (37)$$

bei  $n\vec{\sigma} = -1$ , d. h., bei der entgegengesetzten Spinorientierung. Die Indizes  $r, l, +, -$  deuten die Rechts- oder Linksdrehung der Polarisationssebene der einfallenden Strahlung und die Spinorientierung in Richtung der einfallenden Strahlung oder entgegengesetzt dazu an. Wie aus (35) hervorgeht, ändert sich bei gleichzeitiger Änderung der Spinorientierung und der Drehrichtung der Polarisationssebene der Streuquerschnitt nicht. Es ist also

$$d\sigma_{l-} = d\sigma_{r+} \text{ und } d\sigma_{l+} = d\sigma_{r-}. \quad (38)$$

Was die Polarisation der gestreuten Photonen anlangt, so liefern rechts-polarisierte Photonen bei der Streuung „nach hinten“ linkspolarisierte Photonen und umgekehrt.

Aus (36), (37) und (38) folgt

$$\frac{d\sigma_{r+}}{d\sigma_{l+}} = (1 + 2\gamma)^2. \quad (39)$$

Das Verhältnis der Streuquerschnitte rechts- und linkspolarisierter Photonen „nach hinten“ an orientierten Elektronen hängt von der Energie der einfallenden Photonen ab. Dieser Unterschied in den Querschnitten läßt sich experimentell bei der Streuung an magnetisiertem Eisen beobachten. Im Fall einer vollständigen zirkularen Polarisation ändert sich bei einem orientierten Elektron pro Atom die Anzahl der „nach hinten“ gestreuten Photonen bei einer Änderung der Magnetisierungsrichtung des Eisens um 4% für  $\gamma = 1/2$ , um 7% für  $\gamma = 1$  und um 8% für noch höhere Energien (22).

Mißt man die Anzahl der nach vorn aus der magnetisierten Streusubstanz herausgeschlagenen Elektronen und variiert die Magnetisierungsrichtung, so kann man den Grad der zirkularen Polarisation der einfallenden Strahlung bestimmen.

Man untersucht für gewöhnlich die Streuung einer unpolarisierten Strahlung. In diesem Fall gilt die KLEIN-NISHINA-Formel in ihrer üblichen Form (10).

Die Streustrahlung ist teilweise polarisiert. Für eine zweite COMPTON-Streuung wird infolgedessen der Wirkungsquerschnitt nicht mehr durch Formel (10) gegeben. Er beträgt vielmehr (20)

$$d\sigma_{\text{dopp}} = \frac{r_0^4}{4} d\Omega d\Omega' \left( \frac{\gamma'_1}{\gamma} \right)^2 \left\{ \left( \frac{\gamma}{\gamma_1} + \frac{\gamma_1}{\gamma} - [nn_1]^2 \right) \left( \frac{\gamma_1}{\gamma'_1} + \frac{\gamma'_1}{\gamma} - [nn_1]^2 \right) + \right. \\ \left. + 2([nn_1][n_1n'_1])^2 - [nn_1]^2[n_1n'_1]^2 + (1 - nn_1)(1 - n_1n'_1) \right. \\ \left. [\gamma(n\vec{\sigma}_1) + \gamma_1(nn_1)(n\vec{\sigma}_1)][\gamma'_1(n'_1\vec{\sigma}_2) + \gamma_1(nn'_1)(n_1\vec{\sigma}_2)] \right\} \quad (40)$$

Dabei sind  $n$ ,  $n_1$ , und  $n'_1$  die Einheitsvektoren, die die Richtungen des einfallenden, des primär und des sekundär gestreuten Strahls angeben;  $\vec{\sigma}_1$  und  $\vec{\sigma}_2$  sind die Einheitsvektoren der Spinrichtungen der Elektronen im ersten und im zweiten Streuzentrum,  $d\Omega$  und  $d\Omega'$  die Raumwinkelemente, in welche die primäre und die sekundäre Streuung erfolgt. Die Größen  $\gamma$ ,  $\gamma_1$  und  $\gamma'_1$  geben die Energien des einfallenden und des primär und des sekundär gestreuten Photons in der Einheit  $mc^2$  an.

Aus (40) geht hervor, daß der sekundäre Streuquerschnitt von der Spinorientierung der Elektronen im ersten und im zweiten Streuzentrum abhängt. Der Querschnitt ist maximal, wenn

$$\vec{\sigma}_1 \uparrow \uparrow \gamma n + \gamma_1 (nn_1) n_1 \text{ und } \vec{\sigma}_1 \uparrow \uparrow \gamma'_1 n'_1 + \gamma_1 (nn'_1) n_1, \quad (41)$$

und minimal, wenn einer der Vektoren  $\vec{\sigma}_1$  und  $\vec{\sigma}_2$  die zu (41) entgegengesetzte Richtung einnimmt.

Im Fall einer doppelten COMPTON-Streuung unter rechten Winkeln nimmt der Querschnitt die Form an (20):

$$d\sigma_{\text{dopp}}^{90^\circ} = \frac{r_0^4}{4} \left( \frac{\gamma'_1}{\gamma} \right)^2 \{ 2 (nn'_1)^2 + \gamma\gamma'_1 [2 + \gamma_1^2 + (n\vec{\sigma}_1)(n'_1\vec{\sigma}_2)] \}. \quad (42)$$

Der Einfluß der Orientierung der Elektronen im ersten und im zweiten Streuzentrum ist besonders groß, wenn die Einfallsrichtung und die sekundäre Streurichtung aufeinander senkrecht stehen, denn in diesem Fall ist  $nn'_1 = 0$ , und der Querschnitt  $d\sigma_{\text{dopp}}^{90^\circ}$  wird vollständig durch das zweite Glied der geschweiften Klammer gegeben. Für energiereiche einfallende Photonen ist das erste Glied in der geschweiften Klammer stets klein gegen das zweite und läßt sich vernachlässigen. Die Spinorientierung der Elektronen in den Streuzentren ist nach wie vor von Einfluß auf den Streuquerschnitt, da auch bei großen  $\gamma$  der Wert von  $\gamma_1$  bei einer Streuung um  $90^\circ$  in der Größenordnung 1 bleibt.

Im Fall der doppelten Streuung unter  $180^\circ$  erhalten wir aus (40):

$$d\sigma_{\text{dopp}}^{180^\circ} = \frac{r_0^4}{4} d\Omega d\Omega' \left( \frac{\gamma_1}{\gamma} \right)^2 \left\{ \left( \frac{\gamma}{\gamma_1} + \frac{\gamma_1}{\gamma} \right) \left( \frac{\gamma}{\gamma'_1} + \frac{\gamma'_1}{\gamma_1} \right) + \right. \\ \left. + \left( \frac{\gamma}{\gamma_1} - \frac{\gamma_1}{\gamma} \right) \left( \frac{\gamma_1}{\gamma'_1} - \frac{\gamma'_1}{\gamma_1} \right) (n\vec{\sigma}_1)(n'_1\vec{\sigma}_2) \right\}. \quad (43)$$

Aus Formel (42) ergibt sich im Falle einer doppelten Streuung unter  $90^\circ$  und  $\mathbf{n}' \perp \mathbf{n}$  folgender Ausdruck für das Verhältnis des maximalen und des minimalen Querschnitts, die verschiedenen Spinorientierungen der streuenden Elektronen entsprechen:

$$\frac{d\sigma_{\max}^{90^\circ}}{d\sigma_{\min}^{90^\circ}} = \frac{2 + \gamma_1^2 + |\vec{\sigma}_1| |\vec{\sigma}_2|}{2 + \gamma_1^2 - |\vec{\sigma}_1| |\vec{\sigma}_2|}. \quad (44)$$

Im Falle des magnetisierten Eisens ist die Anzahl der in der Magnetisierungsrichtung orientierten Elektronen nur unwesentlich größer als die der in entgegengesetzter Richtung orientierten Elektronen. Bei vollständiger Magnetisierung des Eisens sind von den 26 Atomelektronen im Mittel nur 2,4 Elektronen orientiert. Man hat also in (44) die Absolutwerte  $|\vec{\sigma}_1|$  und  $|\vec{\sigma}_2|$ , die gleich 1 sind (das deutet eine Orientierung der Spins sämtlicher Elektronen in den Richtungen  $\vec{\sigma}_1$  und  $\vec{\sigma}_2$  in jedem der Streuzentren an) durch die Werte  $|\sigma_1| = |\sigma_2| = 2,4/26$  zu ersetzen. Damit wird  $|\sigma_1| |\sigma_2| = 0,0085$ .

Wir haben also

$$\frac{d\sigma_{\max} - d\sigma_{\min}}{\frac{1}{2} (d\sigma_{\max} + d\sigma_{\min})} = \frac{0,0085}{1 + \frac{1}{2} \gamma_1^2}. \quad (45)$$

Der Effekt macht nach (45) 0,85% für eine weiche primäre einfallende Strahlung aus; für eine harte einfallende Strahlung ist er etwas kleiner. Für eine doppelte Streuung unter  $180^\circ$  (an magnetisiertem Eisen) gilt

$$\frac{d\sigma_{\max} - d\sigma_{\min}}{\frac{1}{2} (d\sigma_{\max} + d\sigma_{\min})} = 0,017 \frac{\left(\frac{\gamma}{\gamma_1} - \frac{\gamma_1}{\gamma}\right) \left(\frac{\gamma_1'}{\gamma_1'} - \frac{\gamma_1'}{\gamma_1}\right)}{\left(\frac{\gamma}{\gamma_1} + \frac{\gamma_1}{\gamma}\right) \left(\frac{\gamma_1'}{\gamma_1'} + \frac{\gamma_1'}{\gamma_1}\right)} \quad (46)$$

und folglich macht der Effekt bei hoher Energie der einfallenden Photonen 1% aus.

Mißt man die Strahlungsintensität bei der doppelten Streuung, so kann man Rückschlüsse auf den Polarisationszustand der einfallenden Strahlung ziehen.

#### d) Ergebnisse der neuen Quantenelektrodynamik

Die Formel für den COMPTON-Streuquerschnitt, die in den vorangegangenen Abschnitten benutzt wurde, ergab sich aus der DIRAC-Gleichung mit Hilfe der Methoden der Quantenelektrodynamik unter Benutzung der Störungstheorie. Die Quantenelektrodynamik beschreibt eine ganze Reihe anderer Elementarprozesse ebenfalls hinreichend gut, sie enthält jedoch Schwierigkeiten, die vor allem im Auftauchen divergierender Ausdrücke schon in der zweiten Näherung der Störungstheorie zum Vorschein kommen. Im wesentlichen beruhen diese Singularitäten auf den unendlichen Selbstenergien der Teilchen, die an der Wechselwirkung beteiligt sind. Die Schwierigkeiten, die

auf der unendlichen Selbstenergie des Elektrons beruhen, traten schon in der klassischen Elektrodynamik zu Tage. In der Quantenelektrodynamik konnten diese Schwierigkeiten nicht nur nicht beseitigt werden, sondern vertieften sich sogar noch durch das Auftreten einer divergierenden Selbstenergie des Elektrons, die auf einer Wechselwirkung mit den Nullpunktschwankungen des elektromagnetischen Feldes beruht.

Der Überwindung dieser theoretischen Schwierigkeiten galten viele Arbeiter sowohl sowjetischer als auch ausländischer Verfasser (11). In letzter Zeit gelang bekanntlich eine wesentliche Weiterentwicklung der Quantenelektrodynamik auf Grund einer konsequenten Durchführung des Gedankens der Renormierung von Ladung und Masse. Die Schlußfolgerungen, die sich aus dieser Theorie ergeben, kann man mit gewissen experimentellen Tatsachen vergleichen. Solche experimentellen Tatsachen, die im Einklang mit der Theorie stehen, sind:

1. Die Termverschiebung des Elektrons in den wasserstoffähnlichen Atomen. Der  $2S_{1/2}$ -Term des Wasserstoffatoms verschiebt sich um eine kleine Größe (etwa 1060 MHz) gegenüber der nach der üblichen Theorie berechneten Lage (23).

2. Das zusätzliche magnetische Moment des Elektrons (24). In Übereinstimmung mit der Theorie ergab sich das Verhältnis des magnetischen Momentes des Elektrons zu seinem mechanischem Moment zu

$$\mu = \frac{e\hbar}{2mc} \left( 1 + \frac{\alpha}{2\pi} \right)$$

(mit  $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ ,  $\hbar = \hbar/2\pi$ ), an Stelle des Wertes  $e\hbar/2mc$  in der alten Theorie.

3. Eine weitere experimentelle Bestätigung für die Richtigkeit der neuen Theorie wären Experimente, in denen man die Wirkungsquerschnitte verschiedener Prozesse mit hinreichender Genauigkeit messen könnte (etwa auf 1% genau). Die neue Theorie liefert Ausdrücke für die Wirkungsquerschnitte verschiedener Prozesse, die sich von den üblichen durch gewisse Korrekturglieder unterscheiden. Die Berechnung dieser Strahlungskorrekturen wurde von verschiedenen Verfassern in einer Reihe von Arbeiten durchgeführt. Insbesondere wurden die Strahlungskorrekturen an der COMPTON-Streuung in den Arbeiten (25) berechnet (und zwar nur für den nicht relativistischen Fall), ferner in einer Arbeit von SCHAFFROTH (26), die eine Strahlungskorrektur von etwa 10% für den Streuquerschnitt gegenüber der KLEIN-NISHINA-Formel liefert. Die ausführlichste Arbeit zur Berechnung der Strahlungskorrekturen an der COMPTON-Streuung stammt von FEYNMAN (25).

FEYNMAN (25) behandelt den Fall verschiedener Energien des einfallenden Photons und gibt eine Tabelle der Rechenergebnisse für zwei Streuwinkel des Photons. Die Korrekturen (Größenordnung  $e^6$ ) gegenüber dem Querschnitt nach der KLEIN-NISHINA-Formel (Größenordnung  $e^4$ ) werden gegeben durch die Beziehung

$$d\sigma(\theta) = d\sigma_{\text{K.-N.}}(\theta) \left( 1 + \frac{e^2}{\pi\hbar c} \delta \right) \quad (47)$$

wobei die Größe  $\delta$  in Abhängigkeit vom Streuwinkel des Photons in Abb. 8 für Photoneinfallsenergien von 2,62 MeV und 17,6 MeV (im Laborsystem) dargestellt ist. Diese Diagramme zeigen ein Minimum der Korrekturen für Streuwinkel um  $40^\circ$  und ein Anwachsen für Winkel von nahezu  $0^\circ$ . Die Abhängigkeit der Korrekturen am COMPTON-Streuquerschnitt von der Energie des einfallenden Photons ist in Tabelle III für einen Streuwinkel von ungefähr  $0^\circ$  angedeutet. Diese Korrekturen nehmen, wie aus der Tabelle hervorgeht, mit wachsender Energie zu. Für einen Streuwinkel von etwa  $180^\circ$  hängen die Korrekturen nur schwach von der Energie des einfallenden Photons ab und machen etwa 1% des Querschnitts nach der KLEIN-NISHINA-Formel aus.

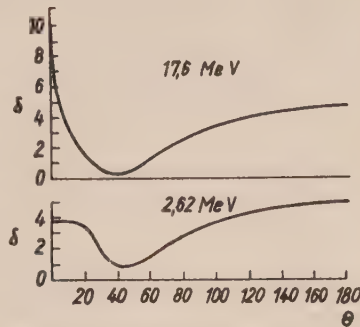


Abb. 8: Abhängigkeit der FEYNMANschen Korrektur  $\delta$  vom Streuwinkel  $\theta$  des Photons für verschiedene Einfallsennergien der Photonen.

Tabelle III. Korrekturen am COMPTON-Streuquerschnitt für die Streuwinkel  $\theta \approx 0^\circ$  und  $\theta \approx 180^\circ$  für verschiedene Energien der einfallenden Photonen.

Energie im Laborsystem in MeV	Korrektur in % für $\theta \approx 0^\circ$	Korrektur in % für $\theta \approx 180^\circ$
50	3,80	} $\sim 1\%$
150	5,26	
300	6,41	
1000	8,80	

### 3. Die COMPTON-Streuung an verschiedenen Elementarteilchen

Bisher wurde der COMPTON-Streuquerschnitt am Elektron behandelt. In diesem Paragraphen werden wir nun die Streuquerschnitte für verschiedene geladene Elementarteilchen mit verschiedenen Spins und magnetischen Momenten angeben.

Bei der Behandlung der COMPTON-Streuung am Proton muß man auch die Streuung der Photonen an der Mesonenwolke des Protons berücksichtigen.

a) Wirkungsquerschnitte für die Streuung von Photonen an geladenen Teilchen mit verschiedenen Spins und magnetischen Momenten. Die Streuquerschnitte für Photonen an verschiedenen geladenen Elementarteilchen sind in den Artikeln von PAULI (27) und GINSBURG (28) zusammengestellt.

In Tabelle IV sind die Querschnitte für verschiedene Spins und magnetische Momente des streuenden Teilchens angegeben ( $\mu$ : Teilchenmasse). Dabei wird angenommen, daß das streuende Teilchen vor der Streuung ruht. Die Energien des einfallenden und des gestreuten Photons sind  $K_0$  und  $K$ .

Die Formeln (3) und (4) für den Querschnitt gelten nur bei  $K_0 \ll 137 \mu c^2$ , die Formeln (1) und (2) für beliebige Energie.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, nimmt der Streuquerschnitt für verschwindenden Spin und verschwindendes magnetisches Moment des streuenden Teilchens unabhängig vom Streuwinkel mit wachsender Photonenenergie  $K_0$  ab. Im Fall von Teilchen mit dem Spin  $1/2$  und dem magnetischen Moment 1 gilt die KLEIN-NISHINA-Formel, die in § 1 näher untersucht wurde. Auch in diesem Fall nimmt der Streuquerschnitt mit wachsender Energie des einfallenden Photons ab. Für ein Teilchen mit dem Spin  $1/2$  und einem von Eins verschiedenen magnetischen Moment wächst der Querschnitt mit der Photonenenergie. Dasselbe gilt, wenn Spin und magnetisches Moment des Teilchens gleich Eins sind. Dieses Anwachsen würde bei beliebig hohen Energien zu einer unzulässigen Divergenz des Querschnitts führen, die Formeln (3) und (4) wurden aber unter der Voraussetzung  $K_0 \ll 137 \mu c^2$  abgeleitet.

Tabelle IV. Formeln für den Querschnitt für Teilchen mit verschiedenen Spins und magnetischen Momenten

	Spin in $\hbar$	Magn. Moment in $\kappa = \frac{e \hbar}{2 \mu c}$	Streuquerschnitt für den Winkel $\theta$	Gesamter Streuquerschnitt für $K \ll 1$
1	0	0	$\frac{r_0^2}{2} \frac{K^2}{K_0^2} \cos^2 \theta d\Omega$	$\pi r_0^2 \frac{\mu c^2}{K_0}$
2	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{r_0^2}{2} \frac{K^2}{K_0^2} \left( \frac{K_0}{K} + \frac{K}{K_0} - \sin^2 \theta \right) d\Omega$	$\pi r_0^2 \frac{\mu c^2}{K_0} \left( \frac{1}{2} + \ln \frac{2 K_0}{\mu c^2} \right)$
3	$\frac{1}{2}$	$\kappa \neq 1$	$(\kappa - 1)^4 \frac{r_0^2}{4} \frac{K}{K_0} d\Omega + \dots$ $K \gg \mu c^2$	$\frac{\pi}{4} r_0^2 (\kappa - 1)^4 \frac{K_0}{\mu c^2} + \dots$
4	1	1	$\frac{r_0^2}{2} \frac{K^2}{K_0^2} \left\{ 1 + \cos^2 \theta + \frac{1}{48 (\mu c^2)^2} [K K_0 (28 - 64 \cos \theta + 12 \cos^2 \theta) + (K^2 + K_0^2) (29 - 16 \cos \theta + \cos^2 \theta)] \right\} d\Omega$	$\frac{5 \mu}{18} r_0^2 \frac{K_0}{\mu c^2}$

#### b) Streuung von Photonen an Nukleonen

Bei der Streuung von Photonen hoher Energie an Nukleonen (Protonen oder Neutronen) spielt offenbar das Mesonfeld der Nukleonen eine wesentliche Rolle. Das Proton ist umgeben von einer Mesonenwolke mit einem Radius von etwa  $\hbar/\mu c \approx 10^{-13}$  cm, wobei  $\mu$  die Masse des  $\pi$ -Mesons ist und der Streuquerschnitt der Photonen an diesen zusammengesetzten Teilchen

wesentlich verschieden von dem Streuquerschnitt sein kann, den man nach der KLEIN-NISHINA-Formel für das Proton ohne seine Mesonenwolke erhält. Auf Grund der symmetrischen Theorie der skalaren und pseudoskalaren Mesonen wurde der Streuquerschnitt für Photonen verschiedener Energie an Nukleonen von FOLDY und SACHS bestimmt (29). Im Fall der pseudoskalaren Mesontheorie wächst der Streuquerschnitt bei einer Energie des einfallenden Photons, die nahe an der Meson Bildungsenergie liegt, stark an. In Abb. 9 ist der Streuquerschnitt in Abhängigkeit von der Energie nach FOLDY und SACHS dargestellt.

Wie aus Abb. 9 hervorgeht, liegt bei Energien in der Nähe der Schwellenenergie der Mesonenerzeugung eine recht hohe Resonanzstreuung vor. Dieses

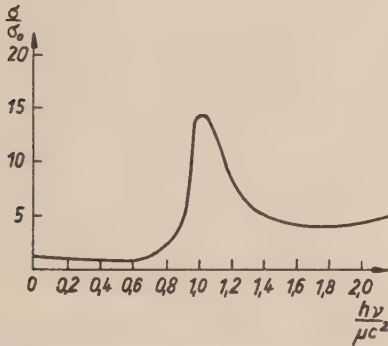


Abb. 9: Abhängigkeit des Streuquerschnitts für Photonen an Nukleonen von der Einfallenergie der Photonen, berechnet von FOLDY und SACHS.

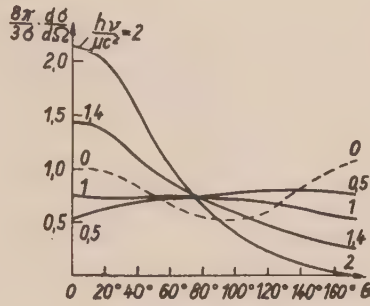


Abb. 10: Kurven der Winkelverteilung der gestreuten Photonen für verschiedene Photonen-Einfallenergien bei der Streuung am Nukleon, berechnet von FOLDY und SACHS.

Maximum des gesamten Streuquerschnitts für Photonen an Protonen bei einer Photonenenergie von etwa 150 MeV läßt sich auch experimentell nachweisen. In Abb. 10 sind Kurven der Winkelverteilung der gestreuten Photonen für verschiedene Einfallenergien dargestellt.

Gibt es isobare Nukleonenzustände [Zustände mit höheren Spin- und Ladungswerten gegenüber dem Grundzustand (28)], so muß sich bei der Streuung von Photonen an einem solchen Nukleon ein spezifisches Maximum in einem Energiegebiet zeigen, das der Energie des angeregten isobaren Zustandes entspricht.

#### 4. Experimentelle Daten für kleine Energien

Die experimentellen Untersuchungen im Gebiet kleiner Energien bestätigten die Richtigkeit der in der Quantenelektrodynamik entwickelten Vorstellung über das Photon und das Elektron. Die Untersuchung der Streuung bei geringen Einfallenergien hatte hauptsächlich die Erforschung der Einzelstreuung und der Absorption von Photonen in Materie zum Ziel. Bei Energien unterhalb  $2mc^2$  kann man den Elementarprozeß leicht abtrennen und den auf der COMPTON-Streuung beruhenden Absorptionskoeffizienten in Materie

bestimmen. Bei Energien oberhalb von  $2mc^2$  wird die experimentelle Untersuchung der COMPTON-Streuung dadurch erschwert, daß hier die Paarbildung eine wesentliche Rolle zu spielen beginnt; bei Energien oberhalb von  $4mc^2$  kommt dazu noch die Paarbildung im Elektronenfeld ins Spiel („tridents“, „Giraffen“).

In diesem Paragraphen behandeln wir Arbeiten über die Messung des differentiellen und integralen Wirkungsquerschnittes und der Polarisierungseffekte bei der COMPTON-Streuung von Photonen mit Energien zwischen 1 und 20 MeV.

Einen wichtigen Beitrag zur Erforschung der COMPTON-Streuung lieferte SKOBELZYN.

Die Versuche von SKOBELZYN (6) über die Winkelverteilung des Rückstoßelektrons bei der COMPTON-Streuung, die er in den Jahren 1926 bis 1929 durchführte, zeigten die Unzulänglichkeit der Formeln von DIRAC-GORDON und von COMPTON für den Streuquerschnitt. Gleichzeitig brachten die eingehenden Untersuchungen von SKOBELZYN eine unmittelbare Bestätigung für die KLEIN-NISHINA-Formel.

Mit diesen Versuchen war also die Frage nach der Grundgleichung der relativistischen Quantenmechanik im wesentlichen entschieden. Bei den Experimenten von SKOBELZYN wurde die Winkelverteilung der COMPTON-Elektronen in einer WILSON-Kammer untersucht, die sich im Magnetfeld befand. Die Messungen erfolgten mit verschiedenen  $\gamma$ -Strahlungsquellen und umfaßten ein Energiegebiet von 160 keV bis etwa 3 MeV.

Tabelle V enthält die Meßergebnisse über das Verhältnis der Anzahl der Rückstoßelektronen zweier Winkelintervalle ( $N_{0^\circ}^{10^\circ}/N_{10^\circ}^{20^\circ}$ ) in Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Photons.

Tabelle V. Ergebnisse der Versuche von SKOBELZYN

$h\nu$ in keV	$\frac{N_{0^\circ}^{10^\circ}}{N_{10^\circ}^{20^\circ}}$ beobachtet	berechnet nach		
		KLEIN-NISHINA	COMPTON	DIRAC, GORDON
160—435	$\frac{30}{49} = 0,61$	0,68	0,74	0,65
435—855	$\frac{69}{89} = 0,78$	0,75	0,84	0,96
855—1300	$\frac{58}{60} = 0,97$	0,93	0,95	1,01
1300—3000	$\frac{117}{98} = 1,2$	1,15	1,15	0,94

Winkelverteilungskurven für eine Energie der einfallenden Photonen von 2,35 MeV sind in Abb. 11 dargestellt. Für große Streuwinkel (von  $60^\circ$  bis  $90^\circ$ ) stellt man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten fest. Dieser Abschnitt der Verteilungskurve bildet unabhängig von dem Winkelintervall, für das die Rückstoßelektronen ausgezählt werden, eine glatte Kurve.

Wählt man die Winkelintervalle  $0 - 10$ ,  $10 - 20$ ,  $20 - 40$ ,  $40 - 60$ ,  $60 - 80$  und  $80 - 90^\circ$  für die Rückstoßelektronen, so nimmt die Kurve die in Abb. 12 dargestellte Form an. Auf der Abszissenachse sind die Winkelintervalle, auf der Ordinatenachse ist die im Gas der Kammer in dem betreffenden Winkelintervall beobachtete Anzahl von Rückstoßelektronen aufgetragen. Zum Vergleich ist auch die theoretische Kurve dargestellt, die die entsprechenden Winkelintervalle berücksichtigt. Das Experiment zeigt, daß gute Übereinstimmung mit den Kurven nach KLEIN-NISHINA besteht, und zwar besonders für eine Energie der einfallenden Photonen von 2,35 MeV. Für Photonenenergien von 1,35 und 1,07 MeV beobachtet man Übereinstimmung

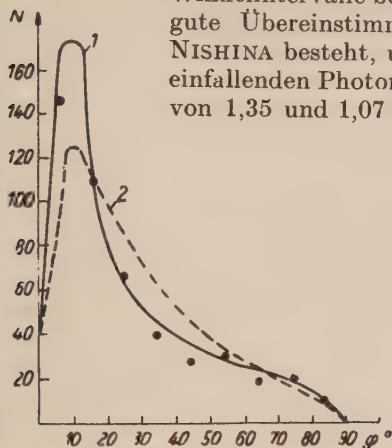


Abb. 11: Winkelverteilung der Rückstoßelektronen; 1: Experiment, 2: Theorie.

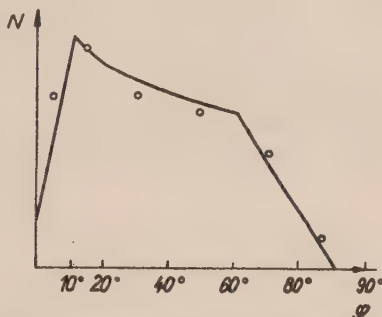


Abb. 12: Abhängigkeit der Anzahl der Rückstoßelektronen vom Winkelintervall. Die ausgezogene Kurve wurde nach der KLEIN-NISHINA-Formel berechnet.

mit dem allgemeinen Verlauf der Verteilungskurve. Man kann also die Versuche von SKOBELZYN als wichtiges Argument für die Gültigkeit der KLEIN-NISHINA-Formel für Photonen geringer Energie ansehen.

Bei den Versuchen von CRANE, GAERTTNER und TURIN (8) wurde eine WILSON-Kammer von 15 cm Durchmesser und 2,5 cm Tiefe benutzt, die

mit Luft und Äthylalkohol bei Atmosphärendruck gefüllt war. Die Kammer befand sich in einem Magnetfeld. In der Kammer wurden eine Streusubstanz und dünne Bleiplatten zur Absorption der gestreuten Photonen angebracht. Als Streusubstanz diente Zelluloid, bei einigen Versuchen auch Glimmer. Der Photonenstrahl einer Thoriumquelle, der vorher gesammelt wurde, betrat und verließ die Kammer durch dünne Glimmerfenster. Die Energie

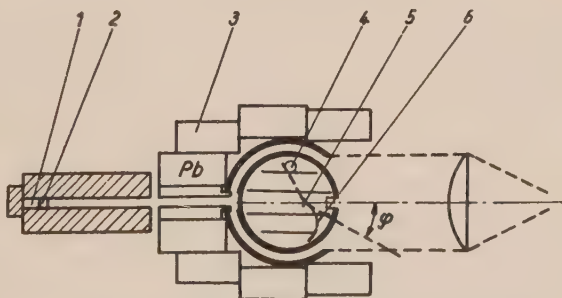


Abb. 13: Apparatur zur Untersuchung der COMPTON-Streuung in einer WILSON-Kammer; 1: Quelle, 2: Filter, 3: Schutzmantel, 4: Photoelektron, 5: Streusubstanz, 6: Rückstoßelektron.

der einfallenden Photonen lag zwischen 0,5 und 2,6 MeV. Die Apparatur ist in Abb. 13 schematisch dargestellt. Die Spuren der Rückstoßelektronen aus der Streusubstanz unter dem Winkel  $\varphi$  und das Fortfliegen des Photons unter dem Winkel  $\theta$  gegen die Einfallsrichtung des Photons wurden registriert; der Winkel  $\theta$  wurde an Hand des Bildungsortes eines Photoelektrons in der dünnen Bleiplatte festgelegt. Diese Methode gestattete eine hinreichend genaue Bestimmung der Winkel  $\varphi$  und  $\theta$ . Die Abhängigkeit zwischen den gemessenen Flugwinkeln des Rückstoßelektrons und des gestreuten Photons wurde mit der Beziehung (6) verglichen. Aus einem umfangreichen statistischen Material (10000 Photographien, 300 Elektron-Photonkombinationen) ergaben sich die energetischen und Winkelbeziehungen für die COMPTON-Streuung in dem gegebenen Energiebereich der einfallenden

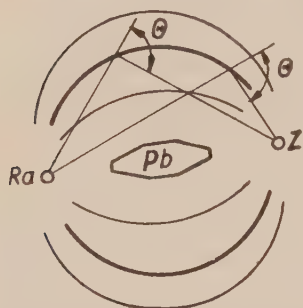


Abb. 14: Schematische Darstellung der von SZEPESI verwendeten Apparatur.

Photonen. Die Versuche wurden im Jahr 1936 angestellt und bildeten eine zusätzliche anschauliche Bestätigung für die COMPTONSchen Beziehungen, die sich auf die Energie- und Impulserhaltung stützen. Außerdem führten die Verfasser in ihrem Artikel zwar keinen eingehenden Vergleich der Streuquerschnitte durch, zogen aber den Schluß, daß das Ergebnis ihrer Messungen für die Winkelabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments mit der KLEIN-NISHINA-Formel übereinstimmt. Leider geben die Verfasser die Fehlergrenzen nicht an, innerhalb deren diese Übereinstimmung festgestellt wurde.

Die Winkelverteilung der gestreuten  $\gamma$ -Quanten und Rückstoßelektronen wurde unter Benutzung dicker Streusubstanzen in Arbeiten von KOHLRAUSCH (32), COMPTON (33), CHAO (34) u. a. bestimmt. Infolge der großen Schwierigkeiten, denen man bei einer Berücksichtigung der Mehrfachstreuung in der Streusubstanz begegnet, ließen sich große Fehler bei der Bestimmung der Winkelverteilung nicht vermeiden. Bei der Benutzung von dünnen Streusubstanzen ist die Anzahl der Streuakte klein. Zur Vergrößerung der Statistik entwickelten BAY und SZEPESI (35) eine originelle Methode zur Untersuchung der gestreuten Photonen. Ein Querschnitt ihrer Apparatur zur Messung der Abhängigkeit des COMPTON-Streuquerschnitts vom Streuwinkel der Photonen ist in Abb. 14 dargestellt. Die streuende Materieschicht (im Experiment wurde Al benutzt) bildet einen Teil eines Zylindermantels, der senkrecht auf der Zeichenebene steht. Die Streuwinkel, die jedem einzelnen Bogenelement der Streusubstanz entsprechen, sind untereinander gleich, weil sie über der gleichen Sehne liegen. Verschiedene Streuwinkel erhielt man im Experiment durch Veränderung der Entfernung der Streusubstanz von der Linie, die die  $\gamma$ -Strahlungsquelle und das die gestreuten Photonen registrierende Zählrohr verbindet; ferner wurde der Radius des Streukörpers bei festem Abstand zwischen der  $\gamma$ -Quelle (Ra) und dem Zählrohr Z variiert. Das Zählrohr zur Registrierung der gestreuten Photonen und die  $\gamma$ -Strahlungsquelle lagen, wie in Abb. 14 angedeutet, senkrecht zur

Zeichenebene. Das Zählrohr war durch einen Bleischirm gegen den direkten Einfall der primären  $\gamma$ -Strahlung geschützt. Die Impulse des Zählrohrs wurden mit Hilfe eines Verstärkers mit einem mechanischen Zählwerk am Ausgang registriert. Die Versuche wurden für Streuwinkel der Photonen zwischen  $50^\circ$  und  $140^\circ$  durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in Abb. 15 dargestellt. Diese experimentellen Ergebnisse wurden mit der theoretischen Kurve für den COMPTON-Streuquerschnitt verglichen; bei deren Ableitung war der nichtmonochromatische Charakter der einfallenden Strahlung berücksichtigt worden. Die in Abb. 15 durch Punktierung angedeuteten ziemlich erheblichen Fehler ( $\approx 17\%$ ) beruhen auf den Ungenauigkeiten in der Definition des Abstandes zwischen  $Ra$  und  $Z$ , der Dicke der Streusubstanz, ihrer Höhe, ferner auf den endlichen Abmessungen des Zählrohrs usw., sind aber nur von geringem Einfluß auf den Gesamtverlauf der Kurve. Durch Vergleich der experimentellen und der theoretischen Kurven kommt man zu dem Schluß, daß für die Winkelverteilung der gestreuten Photonen ebenso wie auch für andere Experimente über die Winkelverteilung der Rückstoßelektronen Übereinstimmung mit der KLEIN-NISHINA-Formel herrscht.

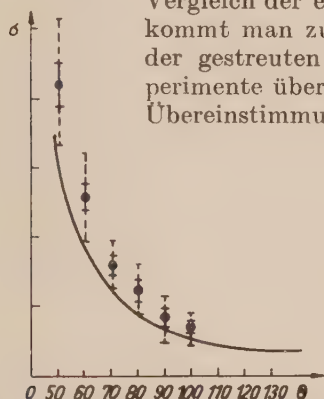


Abb. 15: Abhängigkeit des COMPTON-Streuquerschnitts vom Streuwinkel nach den Versuchen von SZEPESI. Die ausgezogene Kurve gibt die theoretische Abhängigkeit nach der KLEIN-NISHINA-Formel an.

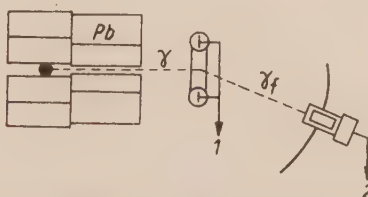


Abb. 16: Schema des Versuchs von HOFSTADTER und INTYRE; 1: Zähler für die Rückstoßelektronen, 2: Zähler für die gestreuten Photonen.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung der Zählrohrtechnik (Szintillationszähler und Zählerschaltungen mit hohem Auflösungsvermögen) in den Jahren 1949/50 erschienen eine Reihe neuer experimenteller Arbeiten zur Prüfung der Winkel- und Energiebeziehungen für die COMPTON-Streuung, ferner Messungen des Streuquerschnittes und der Polarisierung. Weiter wurde untersucht, ob das gestreute Photon und das Rückstoßelektron gleichzeitig auftreten. In den Experimenten von HOFSTADTER und INTYRE (36) wurde die Winkelabhängigkeit bei der Streuung untersucht. Die Apparatur ist in Abb. 16 dargestellt. Eine Koinzidenz zwischen Rückstoßelektronen und gestreutem Photon ließ sich experimentell bestimmen. In Abhängigkeit von der Lage des in Abb. 16 angedeuteten Detektors wurde die Änderung der Anzahl der Koinzidenzen untersucht. Die Verfasser nahmen Korrekturen hinsichtlich der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und anderer Faktoren, wie z. B. der Absorption der Wände des Photomultipliers, der

Änderung der Absorption im streuenden Kristall in Abhängigkeit von der Photonenenergie, d. h. von der Winkellage des Detektors, vor. Die Summe der einzelnen Korrekturen wurde für verschiedene Winkel bestimmt. Bei  $20^\circ$  beträgt sie 9%, bei  $50^\circ$  21% und bei  $90^\circ$  30%. Die Meßergebnisse sind in Abb. 17 dargestellt. Die Intensität der  $\gamma$ -Strahlungsquelle ( $\text{Co}^{60}$ ) mit Energien von 1,69 MeV und 1,33 MeV ließ sich bis auf etwa 15% genau bestimmen. Wie aus dieser Arbeit hervorgeht, kann man durch Verwendung von Szintillationszählern bei gewissen Verbesserungen der Versuchsanordnung zu genaueren Ergebnissen gelangen; man kann jedoch den Querschnitt selbst bei genauer Kenntnis der absoluten Intensität der einfallenden

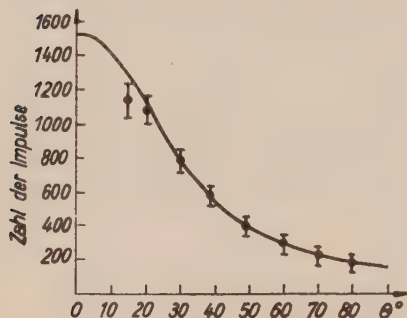


Abb. 17: Abhängigkeit der Anzahl der Impulse von der Lage des Detektors.

Photonen nicht bis auf 1% genau ermitteln, da die erwähnten Korrekturen immer noch wesentlich bleiben.

Das Problem der Gleichzeitigkeit (37) bei der COMPTON-Streuung wurde lange Zeit erörtert. Gibt es angeregte Zustände des Elektrons, oder treten das gestreute Photon und das Rückstoßelektron bei einem einheitlichen Streuakt gleichzeitig auf? Die heutige Theorie liefert für die Wechselwirkungszeit Werte, die weit unterhalb der experimentellen Möglichkeiten liegen (größenordnungsmäßig  $10^{-20}$  Sekunden).

Obwohl für die Prüfung der Gleichzeitigkeit noch keine theoretische Grundlage vorliegt, führten die Verfasser, die über eine Technik zur Feststellung von Koinzidenzen mit einer Auflösungszeit von  $10^{-8}$  Sekunden verfügten, Versuche durch, bei denen sie direkt nachwiesen, daß bei der COMPTON-Streuung das gestreute Photon und das Rückstoßelektron innerhalb eines Intervalls von  $1,5 \cdot 10^{-8}$  Sekunden gleichzeitig auftreten. Schon im Jahre 1925 machten BOTHE und GEIGER (5) Versuche zum Problem der Gleichzeitigkeit. Bei ihren Experimenten bedeutete Gleichzeitigkeit gemeinsames Eintreffen von Rückstoßelektron und gestreutem Photon innerhalb eines Zeitintervalles von  $10^{-3}$  Sekunden. Diese Versuche waren seinerzeit äußerst wichtig, da sie die statistische Theorie der Erhaltungssätze widerlegten (3).

Die Experimente von HOFSTADTER (36) wurden mit einer  $\gamma$ -Strahlungsquelle  $\text{Co}^{60}$  nach der Methode der Szintillationszähler, die hier in Koinzidenz mit verschiedenen vorgegebenen Verzögerungszeiten arbeiteten, durchgeführt. Als Streusubstanzen wurden Stilben-, Naphtalin- und kombinierte Kristalle verwendet. Die Versuchsanordnung ist in Abb. 16 dargestellt. Messungen erfolgten für verschiedene Flugwinkel des Rückstoßelektrons; sie zeigten (für beliebige Streuwinkel) Gleichzeitigkeit des Eintreffens von Photon und Elektron innerhalb der Auflösungszeit von  $1,5 \cdot 10^{-8}$  Sekunden.

Im Jahre 1950 stellten CROSS und RAMSEY (38) Versuche analog zu denen von BOTHE und MAIER-LEIBNITZ (7) an; sie verwendeten als  $\gamma$ -Strahlungsquelle  $\text{Ra Th}$  (Energie 2,62 MeV). Die Apparatur ist in Abb. 18 dargestellt. Im

Gegensatz zu den früheren Experimenten wurden verschiedene Streuwinkel  $\varphi$  und  $\theta$  durch Verschiebung der Be-Streusubstanz relativ zur Quelle bei fester Lage der Zählrohre erreicht. Die Be-Streusubstanz und die Szintillationszähler befanden sich in einer He-gefüllten Glocke mit Metallwänden; die Wände leisteten keinen merklichen Beitrag zur Anzahl der Zählakte; dagegen vergrößerte sich bei der Ersetzung des Heliums durch Luft die Streuung der  $\gamma$ -Strahlung und der Elektronen im Gas wesentlich. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse wurden Korrekturen hinsichtlich der Anzahl der Untergrundkoinzidenzen, die auf kosmischer Strahlung, radioaktiven Verunreinigungen usw. beruhen, angebracht. Im Experiment wurde

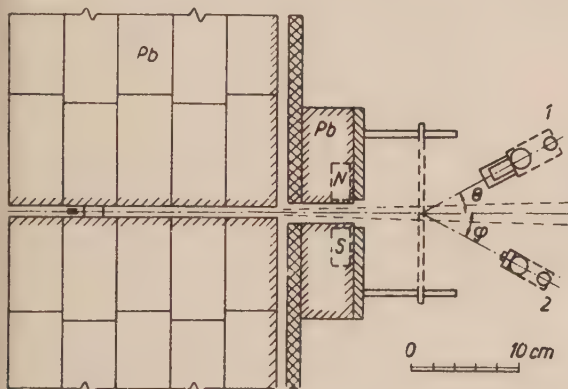


Abb. 18: Schema der Apparatur von CROSS und RAMSEY.

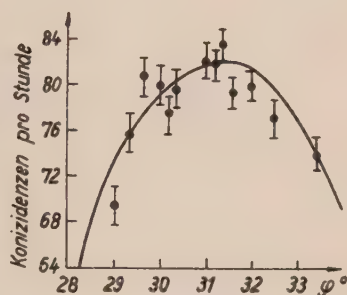


Abb. 19: Winkelverteilung der Rückstoßelektronen bei den Versuchen von CROSS und RAMSEY.

die Beziehung zwischen dem Streuwinkel des Photons und dem des Rückstoßelektrons geprüft. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 dargestellt. Zur Nachprüfung des Umstandes, ob die Einfallsrichtung des Bündels, die Streurichtung des Photons und die Flugrichtung des Rückstoßelektrons in einer Ebene liegen, wurde der Zähler, der die Rückstoßelektronen registrierte, um 2,5 cm aus dieser Ebene herausgeschoben. Die Anzahl der Koinzidenzen bei normaler Lage der Zähler wurde dann mit der Anzahl der Koinzidenzen bei dieser geänderten Anordnung verglichen. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle IV aufgeführt.

Tabelle VI. Unterschiede in der Anzahl der Koinzidenzen in Abhängigkeit von der Lage des Zählrohrs

Lage des Elektronenzählers	Anzahl der Koinzidenzen pro Stunde		
	Ohne Streusubstanz	Mit Streusubstanz	„echte“ Ereignisse
In einer Ebene . . . . .	$14,3 \pm 0,6$	$83,0 \pm 1,4$	68,7
2,5 cm außerhalb der Ebene. . .	$7,3 \pm 0,5$	$23,7 \pm 1,0$	16,4

Außerdem wurden Messungen durchgeführt, die eine genauere Untersuchung des Maximums der Verteilungskurve der Anzahl der Rückstoßelektronen in Abhängigkeit vom Flugwinkel bezweckten. Eine solche Verteilungskurve ist in Abb. 19 dargestellt. Die ausgezogene Kurve stellt die theoretisch berechnete Verteilung mit einem Maximum bei  $31,3^\circ$  dar. Das gemessene Maximum stimmt in seiner Lage innerhalb der Meßfehler mit diesem Wert überein. Leider haben die Verfasser (38) die Winkelverteilung für große Winkel nicht gemessen, so daß wir ihre Ergebnisse nicht mit den früher zitierten Messungen vergleichen können. Ferner wird in dieser Arbeit gezeigt, daß die Zahl der Elektronen, die in der durch die Erhaltungssätze vorhergesagten Richtung davonfliegen, der Erwartung entspricht und daß

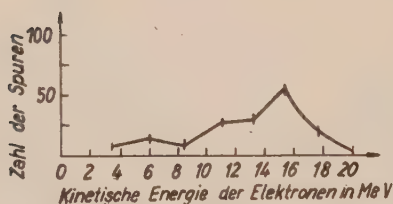


Abb. 20: Energieverteilung der Rückstoßelektronen.

diese Elektronen innerhalb eines Zeitintervalls von  $1,5 \cdot 10^{-8}$  Sekunden gleichzeitig mit den gestreuten Photonen auftreten<sup>1)</sup>.

In einer Arbeit von DELSASSO, FOWLER und LAURITSEN (39) wurde mit Hilfe einer WILSON-Kammer im Magnetfeld die Streuung der  $\gamma$ -Strahlung von 17,1 MeV, die bei der Reaktion  $\text{Li}^7 + \text{H}^1$  in Pb und Al entsteht, untersucht. Die gebündelte  $\gamma$ -Strahlung durchlief die Kammer, in der sich eine

Platte aus der zu untersuchenden Substanz befand. In der WILSON-Kammer wurden die Spuren von Paaren beobachtet, die in der Platte entstanden waren, ferner Spuren einzelner Elektronen und Positronen. Ein wesentlicher Teil der einzelnen Elektronen und Positronen gehörte zu Paaren, deren eine Komponente nicht registriert wurde (entweder infolge hoher Energieverluste oder Streuung, oder infolge Unvollkommenheiten der photographischen Aufnahme). Die Anzahl der einzelnen Elektronen war größer als die der Positronen, und zwar gerade um die Anzahl der Rückstoßelektronen der COMPTON-Streuung in der untersuchten Substanz. In Tabelle VII sind die Anzahlen von Paaren, Einzelelektronen und -positronen sowie Rückstoßelektronen in Pb und Al zusammengestellt. Die mittlere Energie der Rück-

Tabelle VII. Anzahl der Paare, der Einzelelektronen und -positronen und der Rückstoßelektronen in Blei und Aluminium

	Substanz	Paare	Elektronen	Positronen	Rückstoßelektronen
Ohne Kollimator . .	Pb	513	381	155	
Mit Kollimator . . .	Pb	257	101	49	52
	Al	71	105	12	93

<sup>1)</sup> Genauere Messungen wurden von BELL und GRAHAM durchgeführt. Sie bestätigen, daß gestreutes Photon und Rückstoßelektron innerhalb von  $5 \cdot 10^{-10}$  Sekunden gleichzeitig eintreffen (38).

stoßelektronen bei der Photonenenergie von 17,1 MeV wurde abgeschätzt; sie ergab sich zu  $12,7 \pm 0,7$  MeV, in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für die mittlere Energie, der nach der KLEIN-NISHINA-Formel 12,2 MeV beträgt. Gemessen wurde ferner die Energieverteilung der Rückstoßelektronen. Die Ergebnisse sind in Abb. 20 dargestellt. Die gewonnene Verteilung stimmt recht gut mit der Theorie überein.

In einer Arbeit von ROSENBLUM, SHRADER und WARNER (40) wurden die Gesamtab absorptionsquerschnitte in verschiedenen Substanzen (Cu, Sn, Pb, U) für Energien der einfallenden Photonen von 5,3; 10,3; 17,6 MeV gemessen. Die bei diesen Experimenten benutzte Apparatur entspricht der früher in der Arbeit von LAWSON und DE WIRE benutzten und ist in Abb. 21 dargestellt.

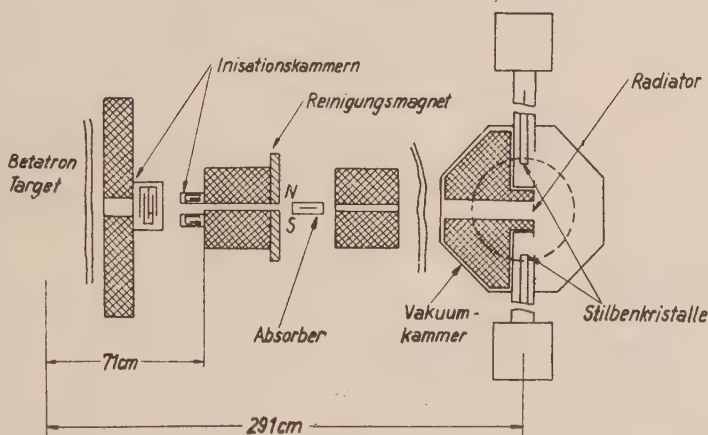


Abb. 21: Schema der Apparatur zur Messung des Gesamtab absorptionsquerschnitts in verschiedenen Substanzen.

Die Geigerzähler waren hier durch Szintillationsdetektoren ersetzt. Als  $\gamma$ -Strahlquelle diente die Emission eines Betatrons. Die Meßergebnisse für den Wirkungsquerschnitt für verschiedene Einfallsenergien und verschiedene Substanzen sind in Tabelle VIII zusammengestellt. In dieser Tabelle finden sich auch die theoretischen Werte der Wirkungsquerschnitte für Photoeffekt, COMPTON-Effekt, Paarbildung im Kernfeld und im Elektronenfeld, Kernphotoeffekt sowie der Gesamtwirkungsquerschnitt für die Absorption. Die Verfasser geben an, daß ihre Ergebnisse mit denen von LAWSON (41) und DE WIRE (42) übereinstimmen.

In einer im Jahre 1952 veröffentlichten Arbeit von BERMAN (43) wurde der Gesamtab absorptionsquerschnitt für Photonen mit einer Energie von 19,5 MeV gemessen. Die Messungen erfolgten an verschiedenen Substanzen, von Wasserstoff bis zum Uran. Als Detektoren dienten Geigerzähler. Aus dem Gesamtab absorptionsquerschnitt wurde rechnerisch der integrale Querschnitt der COMPTON-Streuung abgetrennt. Wie die Verfasser angeben, wurde die KLEIN-NISHINA-Formel mit einer Genauigkeit von etwa 7% bestätigt.

Tabelle VIII. Meßergebnisse für die Wirkungsquerschnitte bei Photoneneinfallsenergien von 5,3 und 17,6 MeV in verschiedenen Substanzen. Im zweiten Teil der Tabelle sind die theoretischen Werte der Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Prozesse zusammengestellt

Substanz	Dicke (cm)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	Wirkungsquerschnitt d. Absorption (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )
----------	------------	-----------------------------	--	--

Experimentelle Werte der Wirkungsquerschnitte

a) 5,3 MeV

Cu . . . . .	8,638	8,898	0,2735 ± 0,0027	3,244 ± 0,032
Sn . . . . .	8,365	7,275	0,260 ± 0,004	7,05 ± 0,10
Pb . . . . .	4,742	11,34	0,497 ± 0,005	15,07 ± 0,15
U . . . . .	2,056	18,70	0,872 ± 0,009	18,43 ± 0,18

b) 17,6 MeV

Cu . . . . .	7,817	8,878	0,3103 ± 0,0034	3,688 ± 0,040
Sn . . . . .	8,365	7,275	0,3404 ± 0,0034	9,222 ± 0,092
Pb . . . . .	3,005	11,34	0,6750 ± 0,0068	20,47 ± 0,21
U . . . . .	2,000	18,70	1,198 ± 0,012	25,32 ± 0,25

Substanz	Querschnitt d. Photoeffekts (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )	Querschnitt d. COMPTON-Effekts (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )	Paarbildung im Kernfeld (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )	Paarbildung i. Elektronenfeld (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )	Kernphotoeffekt (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )	Gesamtquerschnitt (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )
----------	--	---	--	--	--	--

Theoretische Wirkungsquerschnitte

a) 5,3 MeV

Cu . . . .	0,0042	2,2822	0,9717	0,0115	≈ 0	3,2696
Sn . . . .	0,054	3,935	2,880	0,020	≈ 0	6,889
Pb . . . .	0,515	6,453	7,714	0,033	≈ 0	14,715
U . . . .	0,862	7,240	9,690	0,037	≈ 0	17,829

b) 17,6 MeV

Cu . . . .	0,0013	0,9691	2,496	0,059	0,14 ± 0,03	3,665
Sn . . . .	0,0174	1,6708	7,347	0,102	0,38 ± 0,07	9,517
Pb . . . .	0,168	2,7402	19,53	0,167	0,50 ± 0,10	23,11
U . . . .	0,281	3,074	24,51	0,187	0,56 ± 0,12	28,61

Neben den erwähnten Arbeiten untersuchte auch eine Reihe anderer Forscher die COMPTON-Streuung. Alle diese Messungen des integralen und differentiellen Querschnitts in den verschiedenen Arbeiten mit mannigfaltigen Experimentiertechnik deuten auf eine Übereinstimmung mit der KLEIN-NISHINA-Formel innerhalb von Fehlergrenzen von etwa 10% für Einfallsenergien bis zu 20 MeV hin.

Wie aus § 2 hervorgeht, ist bei einer COMPTON-Streuung von Photonen geringer Energie die Streustrahlung teilweise polarisiert. Eine eingehende

experimentelle Untersuchung der Polarisation bei der COMPTON-Streuung wurde erst in allerletzter Zeit durchgeführt (44). Zur Untersuchung der Polarisation verwendet man am zweckmäßigsten die Doppelstreuung.

Die Polarisation der Strahlung bei doppelter COMPTON-Streuung wurde in der Arbeit (43) experimentell untersucht. Als  $\gamma$ -Strahlungsquelle diente  $\text{Co}^{60}$  (Intensität 5 Curie). Die verwendete Apparatur ist in Abb. 22 schematisch dargestellt. Das einfallende Photon mit dem Impuls  $K_0$  wird durch den Kupferblock  $S$  um den Winkel  $\theta_1$  gestreut; das gestreute Photon mit dem Impuls  $K_1$  wird zum zweiten Mal in dem Kristall des Szintillationszählers  $C_1$  gestreut, der das bei dieser Streuung entstehende Rückstoßelektron registriert. Das bei diesem zweiten Streuakt unter dem Winkel  $\theta_2$  gestreute Photon wird beim Auftreffen auf den Kristall  $C_2$  des Szintillationszählers an Hand des Photoeffekts registriert. Der Zähler  $C_2$  war gegen die am Kupferblock einfach gestreute Photonen durch eine Bleischicht von 5 cm Dicke abgeschirmt. Die Apparatur registrierte Koinzidenzen in den Zählern  $C_1$  und  $C_2$ , d. h. die doppelte COMPTON-Streuung unter bestimmten Winkeln  $\theta_1$  und  $\theta_2$  und bei einem bestimmten Azimutwinkel  $\varphi$  der Richtung von  $K_2$  zur Ebene  $K_0 K_1$ .

Die benutzten NaJ-Kristalle hatten eine Fläche von  $2,5 \cdot 2,5 \text{ cm}^2$  und lagen 10 cm voneinander entfernt. Der Zähler  $C_1$  war seinerseits 10 cm von dem Kupferblock  $S$  entfernt.

Bei Drehungen der Zähler blieb ihre sichtbare Fläche ungeändert.

Der Azimutwinkel  $\varphi$  wurde bei den Messungen von  $0 - 90^\circ$  geändert. Die Auflösungszeit der Koinzidenzschaltung betrug etwa  $10^{-7} \text{ sec}$ .

In Tabelle IX sind die Verhältnisse der Koinzidenzanzahlen beim Azimutwinkel  $0$  zu den entsprechenden Anzahlen beim Azimutwinkel  $\varphi$  für 2 verschiedene Streuwinkel  $\theta_1$  und für  $\theta_2 = 90^\circ$  angegeben. In der Tabelle findet man auch die theoretischen Werte für dieses Verhältnis, berechnet unter Berücksichtigung der Raumwinkel, die die Kristallzähler einnehmen. Wie

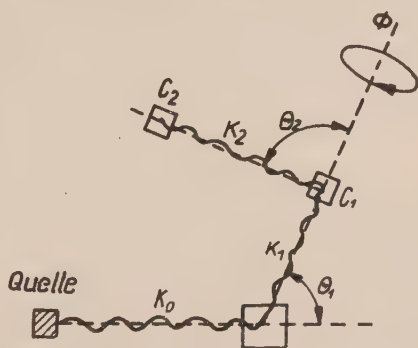


Abb. 22: Schema der Apparatur zur Untersuchung der Polarisation der gestreuten Photonen bei der doppelten COMPTON-Streuung.

Tabelle IX. Verhältnis der Anzahl der unter den Winkeln  $\varphi = 0$  und  $\varphi$  gestreuten Photonen bei der doppelten COMPTON-Streuung

Streuwinkel $\theta_1 = 83^\circ$			Streuwinkel $\theta_1 = 50^\circ$		
$\varphi^\circ$	Experiment	Theorie	$\varphi^\circ$	Experiment	Theorie
90	$1,778 \pm 0,111$	1,76	90	$1,494 \pm 0,044$	1,445
70	$1,342 \pm 0,073$	1,561	70	$1,534 \pm 0,046$	1,368
50	$1,094 \pm 0,045$	1,218	50	$1,274 \pm 0,039$	1,222
30	$1,041 \pm 0,033$	1,085	30	$1,096 \pm 0,035$	1,081

aus der Tabelle hervorgeht, stimmen experimentelle und theoretische Werte im allgemeinen überein.

Die Untersuchung der Polarisierung deutet also auf eine Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den in § 2 abgeleiteten theoretischen Formeln hin. Interessant ist die Feststellung, daß die Daten über die Polarisierung bei der COMPTON-Streuung für Abschätzungen der Polarisierung bei anderen Elementarprozessen, beispielsweise bei der Paarbildung, der Bremsstrahlung usw. ausgenutzt werden können. Solche Abschätzungen wurden von MAY (46) und WICK (47) durchgeführt. Im Fall der Bremsstrahlung erfolgt die ganze Rechnung in dem Koordinatensystem, in dem das Elektron ruht. Das Feld des in diesem System bewegten Kerns wird dargestellt als eine Gesamtheit virtueller Photonen mit dem Spektrum  $1/\gamma$ , wobei  $\gamma$  die Photonenenergie ist (48). Bei der Abschätzung wird ferner die COMPTON-Streuung dieser Photonen am ruhenden Elektron betrachtet. Die gestreuten Photonen entsprechen einer Bremsstrahlung. Nach dem Übergang zum Laborsystem hat man die Wirkungsquerschnitte für die verschiedenen Polarisierungen der emittierten Photonen gefunden.

### 5. Experimentelle Daten für große Energien

Bis in allerletzte Zeit gab es keine Experimente über die COMPTON-Streuung bei hohen Energien der einfallenden Photonen. Während man im Gebiet kleiner Energien (etwa 1–20 MeV) mit Sicherheit behaupten kann, daß die KLEIN-NISHINA-Formel ohne wesentliche Korrekturen gilt, kann für Energien von der Größenordnung 100 MeV und darüber diese Bestätigung nicht als experimentell hinreichend zuverlässig begründet angesehen werden. Andererseits gibt es Gedankengänge, die zur Suche nach Abweichungen von der üblichen Formel für den Streuquerschnitt im Gebiet hinreichend hoher Energien anregen. Schon in § 2 haben wir die Korrekturen erwähnt, die auf der Strahlungsrückwirkung beruhen. Diese Korrekturen sind klein und lassen sich bei der heutigen Experimentiergenauigkeit kaum entdecken. Etwas größer sind die Strahlungskorrekturen, die FEYNMAN (25) für den Streuquerschnitt erhielt. In der in § 2 angeführten Tabelle III erkennt man das Anwachsen dieser Korrekturen mit der Energie. Ihre experimentelle Entdeckung wäre von großer Bedeutung.

Außer den theoretisch vorausgesagten Korrekturen für das bisher unbetretene Gebiet hoher Energien sind auch Abweichungen von den bekannten Formeln für den COMPTON-Streuquerschnitt auf Grund von Faktoren möglich, die von der existierenden Theorie nicht berücksichtigt werden. So kann beispielsweise die Einführung einer „Struktur“ des Elektrons zu wesentlichen Änderungen in den Formeln für den Streuquerschnitt führen. Eine Einführung von „Abmessungen“ des Elektrons wird vor allen Dingen durch die Forderung nach einer endlichen Selbstenergie nahegelegt. Damit beispielsweise in der klassischen Elektrodynamik die Energie des elektrischen Feldes des Elektrons nicht divergiert, muß man der Quelle des Feldes (dem Elektron) endliche Abmessungen zugestehen. Aus der Bedingung  $e^2/r_0 \approx mc^2$  ergibt sich der sogenannte klassische Elektronenradius  $r_0 \approx 10^{-13}$  cm. Analog erhalten wir als „Gravitationsradius“ des Elektrons  $r_{gr} \approx 10^{-55}$  cm. Eine

Berücksichtigung der Wechselwirkung des Elektrons mit den Nullpunktschwankungen des elektromagnetischen Vakuumfeldes führt zur Einführung eines „Durchmessers“ von etwa  $10^{-70}$  cm. Die von SILIN (49) für eine Variante der Theorie durchgeführte Berücksichtigung der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Mesonfeld liefert einen „Radius“ des Elektrons von etwa  $10^{-16}$  cm.

Man kann also auf Grund verschiedener Überlegungen versuchen, dem Elektron irgendwelche Abmessungen zuzuschreiben. Dann hat man aber auch Abweichungen von den theoretischen Formeln für den Streuquerschnitt, die unter Voraussetzung eines punktförmigen Elektrons abgeleitet wurden, zu erwarten. In der Tat müssen bei Wellenlängen der einfallenden Strahlung, die vergleichbar mit den „Abmessungen“ des Elektrons oder sogar kleiner sind, Effekte eintreten, die der Beugung einer Lichtwelle von der Länge  $\lambda$  an einem Hindernis entsprechen, dessen Abmessungen größer sind als  $\lambda$ . Mit anderen Worten: im Falle hoher Energie des einfallenden Photons wird ein größerer Teil der COMPTON-Streuakte mit einer Übertragung eines wesentlichen Impulses an das Elektron verbunden sein, d. h., die Streuung wird häufiger mit kleinen „Stoßparametern“ erfolgen. Bei hinreichend kleinen Stoßparametern kann die Struktur des Elektrons von wesentlichem Einfluß sein.

Alle bekannten Versuche zur Einführung eines Elektronenradius können noch nicht hinreichend begründet werden, aber auch die Theorie des punktförmigen Elektrons ist unbefriedigend. Die Frage nach der Struktur des Elektrons bleibt also zur Zeit noch offen. Untersuchungen im Gebiet hoher Energien können möglicherweise in dieses interessante Problem etwas Licht bringen. Schon eine einfache Bestätigung der existierenden Formeln der Quantenelektrodynamik für den COMPTON-Streuquerschnitt im Gebiet hoher Energien wäre in dieser Hinsicht äußerst wertvoll, würde sie doch zumindest eine obere Grenze für die vermuteten Abmessungen des Elektrons liefern. Leider ist eine Abtrennung des COMPTON-Effektes in reiner Form besonders bei hohen Energien des einfallenden Photons sehr schwierig, da mit Zunahme dieser Energie der COMPTON-Streuquerschnitt abnimmt und schließlich klein gegen die Querschnitte der übrigen Prozesse, beispielsweise den der Paarbildung, wird. Bisher gibt es erst eine Arbeit, in welcher der Versuch zur Nachprüfung der KLEIN-NISHINA-Formel für verhältnismäßig hohe Energien des einfallenden Photons (88 MeV) gemacht wird. Bei den beschriebenen Versuchen (41) konnte der Querschnitt nicht genauer als bis auf 15% bestimmt werden, und außerdem wurde nur der gesamte integrale Streuquerschnitt bestimmt, der im wesentlichen durch „Stoßparameter“ bedingt wird, die zu groß sind, als daß man Effekte erwarten könnte, die auf der hypothetischen Struktur des Elektrons beruhen. Um die Streuakte mit kleinen „Stoßparametern“ abzutrennen, müßte man den differentiellen Querschnitt bei großen Streuwinkeln des Photons messen oder den integralen Querschnitt bei bedeutend höheren Energien.

Neben der bereits erwähnten Hauptschwierigkeit bei der Untersuchung der COMPTON-Streuung im Gebiet hoher Energien (der Kleinheit des Streuquerschnitts gegenüber den Querschnitten der übrigen Prozesse) liegt eine weitere Schwierigkeit in der Erzeugung von Photonen hoher Energie: Es

steht keine monochromatische (oder auch nur annähernd monochromatische)  $\gamma$ -Strahlquelle für hohe Energien zur Verfügung.

Schon bei verhältnismäßig geringen Energie der  $\gamma$ -Strahlung aus der Reaktion  $\text{Li}^7 + \text{H}^1$  tritt eine Verschmierung der Energie der emittierten Photonen ein. Bei den hohen Energien der  $\gamma$ -Strahlung, die man in Betatrons und Synchrotrons erhält, hat die Strahlung ein Energiespektrum. Das Bremspektrum ist heute hinreichend gut bekannt; es wird durch die Formel von SCHIFF (50) beschrieben. Arbeitet man mit nichtmonochromatischer Strahlung, so ist man nicht imstande, den Streuquerschnitt für eine bestimmte Energie der einfallenden Photonen zu bestimmen und muß zu theoretischen Ausdrücken greifen, um die Streuquerschnitte, die sich für verschiedene Energieintervalle der einfallenden Photonen ergeben, vergleichen zu können. In diesem Fall geht in die theoretischen Formeln die Form des Spektrums ein. In den zitierten Arbeiten konnte das Spektrum nicht hinreichend genau gemessen werden, so daß die Messungen der integralen

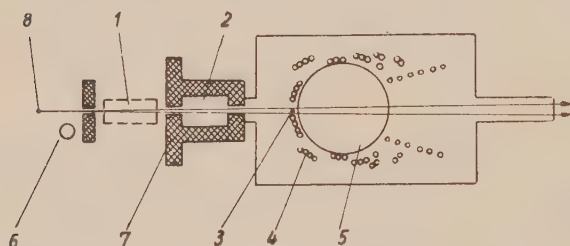


Abb. 23: Schema der Versuche von LAWSON; 1: Absorber, 2: reinigendes Magnetfeld, 3: Streusubstanz, 4: Zählrohre, 5: analysierendes Magnetfeld, 6: Intensitätsmessung, 7: Schutzmantel, 8: Quelle von Photonen hoher Energie.

Querschnitte ebenfalls nicht befriedigend waren.

Auch eine Messung des differentiellen Streuquerschnitts an Hand der Rückstoßelektronen ist unmöglich, da für jeden Streuakt die Energie der einfallenden Photonen unbekannt ist.

Bei hohen Energien der einfallenden Photonen fliegen die Elektronen

für kleine „Stoßparameter“ unter kleinen Winkeln davon, die nur sehr schwer mit hinreichender Genauigkeit zu messen sind. Neben den erwähnten Schwierigkeiten werden mit wachsender Energie auch andere Sekundäreffekte (beispielsweise die Erzeugung von Mesonen) immer wesentlicher.

In den Arbeiten von LAWSON (41) wurden die Absorptionskoeffizienten für energiereiche  $\gamma$ -Strahlung in verschiedenen Substanzen gemessen, und zwar mit einer statistischen Genauigkeit von 1,5%.

Neben den Absorptionskoeffizienten wurde auch unmittelbar die Anzahl der in den verschiedenen Substanzen erzeugten Elektronenpaare gemessen. Durch Vergleich der gewonnenen Daten ermittelt der Verfasser den COMPTON Streuquerschnitt in leichten Stoffen. Die Experimente wurden mit der  $\gamma$ -Strahlung aus einem 100-MeV-Betatron durchgeführt. Zur Messung der Absorptionskoeffizienten diente die in Abb. 23 dargestellte Apparatur. Das  $\gamma$ -Strahlbündel drang durch einen Absorber aus verschiedenen Substanzen (Be, Al, Cu, Sn, Pb, U).

Die benutzten Absorber wurden noch besonders auf Verunreinigungen untersucht. Für alle, außer Be, war die Reinheit nicht kleiner als 99,85%. Nach dem Durchgang durch den Absorber wurde das Bündel durch einen Bleikollimator mit zwei Spalten ausgeblendet. Der erste Spalt schnitt die

einen Teil des Bündels ab, der zweite (breitere) Spalt war so bemessen, daß das Bündel seine Ränder nicht berührte. Auf dem Wege vom ersten bis zum zweiten Spalt durchlief das Bündel ein Magnetfeld, in dem es von geladenen Teilchen gereinigt wurde. Der zweite Spalt des Kollimators ließ keine gestreuten Teilchen durch. Am Ausgang des Kollimators fiel das Bündel auf eine dünne Goldfolie, in der Elektronenpaare erzeugt wurden. Die durch ein Magnetfeld abgelenkten Elektronen und Positronen der Paare wurden durch Geigerzähler registriert. Dabei wurde das Ansprechen einzelner Zählrohrgruppen, nämlich Koinzidenzen von Zählrohren, die Elektronen nachwiesen, mit solchen, die Positronen nachwiesen (d. h. die Elektronenpaare), registriert, ferner das gleichzeitige Auftreten mehrerer Paare. Die Freigabe des elektronischen Mechanismus erfolgte synchron mit der Emission der Photonen.

Dieses aus mehreren Zählergruppen bestehende Paarspektrometer sonderte die verschiedenen Paarenergien in Intervallen von 15 MeV aus. Die ganze Apparatur einschließlich des reinigenden Magnetfeldes befand sich in einer Vakuumkammer, um zu vermeiden, daß sich in Luft auf dem Wege des Bündels geladene Teilchen bildeten. Im Experiment wurden Paare mit Energien oberhalb einer gegebenen Energie registriert, die von Photonen oberhalb dieser Energie erzeugt wurden. Zur Bestimmung der Energie der Elektronen und Positronen diente ein Magnetfeld von 4000 Gauß. Der Durchmesser der Polschuhe betrug 60 cm. Das Feld wurde mit Hilfe der Protonenresonanzmethode (51) mit einer Genauigkeit von 0,01% gemessen, die zur hinreichend genauen Messung der Energie der Paare ausreicht. Durch Messung der Anzahl der Paare mit dem Spektrographen konnte man die Zahl der Photonen, die die Streusubstanz des Paarspektrographen erreichten, in Abhängigkeit von der Substanz des auf dem Wege des Bündels gelegenen Absorbers bestimmen. Die Anzahl der in der Au-Streusubstanz gebildeten Paare diente also als Indikator für die Anzahl der Photonen, die diesen Schirm mit einer Energie oberhalb eines gegebenen Wertes erreichten. Da die Verfasser sich nur für hohe Energien einfallender Photonen interessierten, wählten sie nur die Paare aus, deren Energien größer waren als etwa 82 MeV. Die mittlere effektive Energie, die vom Paarspektrographen registriert wurde, betrug  $88 \pm 1$  MeV. Infolge von Schwankungen am Ende des Spektrums war der Wert der effektiven Energie nicht konstant. Bei einer Änderung der Maximalenergie um 1% änderte sich die Anzahl der registrierten Paare um etwa 6%. Es war also eine Kontrolle der Maximalenergie der emittierten Photonen notwendig. Die Kontrolle hatte eine Genauigkeit von etwa 0,1%.

Die gewonnenen Absorptionskoeffizienten und die entsprechenden Absorptionsquerschnitte für verschiedene Substanzen sind in der Tabelle X zusammengestellt. Bei diesen Energien beruht die Absorption in der Hauptsache auf zwei Prozessen:

1. Paarbildung im Kern- und Elektronenfeld und

2. COMPTON-Streuung. Bei der COMPTON-Streuung verlassen die im Absorber gestreuten Photonen teilweise das Bündel und können daher im Paarspektrographen nicht registriert werden.

Tabelle X. Absorptionskoeffizienten für verschiedene Substanzen

Substanz	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /Atom	Statistischer Fehler in %
Be . . . . .	0,0107	0,161 · 10 <sup>-21</sup>	1,2
Al . . . . .	0,0252	1,128 · 10 <sup>-21</sup>	1,5
Cu . . . . .	0,0471	4,971 · 10 <sup>-21</sup>	1,5
Sn . . . . .	0,0665	13,11 · 10 <sup>-21</sup>	0,95
Pb . . . . .	0,0909	31,27 · 10 <sup>-21</sup>	1,6
U . . . . .	0,0973	38,46 · 10 <sup>-21</sup>	1,1

Um den COMPTON-Streuquerschnitt aus dem gemessenen gesamten Absorptionsquerschnitt abzutrennen, wird folgendes Verfahren angewandt.

Man mißt die Gesamtabsorption in einer leichten und einer schweren Substanz,  $\sigma'$  bzw.  $\sigma''$ . Experimentell bestimmt man die Paarbildungsquerschnitte in diesen Substanzen,  $\sigma'_p$  bzw.  $\sigma''_p$ .

Der COMPTON-Streuquerschnitt hänge mit dem Paarbildungsquerschnitt folgendermaßen zusammen:

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_K &= \alpha^I \sigma'_p, \\ \sigma''_K &= \alpha^I \sigma''_p, \end{aligned} \right\}$$

(48)

Dann ist

$$\frac{\sigma'}{\sigma''} = \frac{\sigma'_p (1 + \alpha^I)}{\sigma''_p (1 + \alpha^{II})}.$$

(49)

Für eine Substanz mit einer hohen Ordnungszahl kann man die Größe  $\alpha^{II}$  gegenüber Eins vernachlässigen.

Dann folgt aus (49)

$$\frac{\sigma'}{\sigma''} = \frac{\sigma'_p}{\sigma''_p} (1 + \alpha^I),$$

(50)

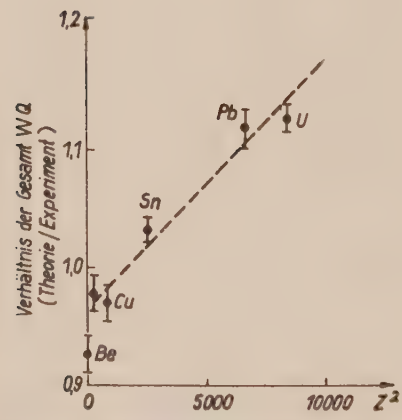


Abb. 24: Verhältnis der theoretischen Werte für den Gesamtquerschnitt zu den experimentellen in Abhängigkeit von  $Z^2$ .

Hieraus kann man die Größe  $\alpha^I$  bestimmen, also auch  $\sigma'_K = \alpha^I \sigma'_p$ . Auf diese Weise kann man den COMPTON-Streuquerschnitt für Substanzen mit kleinen Ordnungszahlen bestimmen.

Die experimentell gemessenen Paarbildungsquerschnitte wichen von den theoretisch berechneten ab, was der Verfasser auf die Ungültigkeit der BORNschen Näherung für den Fall der schweren Elemente zurückführt. Die experimentell gefundenen Gesamtabsorptionsquerschnitte sind deshalb auch verschieden von den theoretisch berechneten Werten.

In Abb. 24 ist das Verhältnis der theoretischen Werte für die Gesamt-

Tabelle XI. Theoretische Werte für den Querschnitt verschiedener Prozesse

	Be		Al		Cu	
	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /Atom	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /Atom	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /Atom
Paarbildung am Kern . .	0,005928	0,0888 · 10 <sup>-24</sup>	0,02035	0,9113 · 10 <sup>-24</sup>	0,04186	4,418 · 10 <sup>-24</sup>
Paarbildung am Elektron .	0,001565	0,0234 · 10 <sup>-24</sup>	0,00167	0,0748 · 10 <sup>-24</sup>	0,00153	0,161 · 10 <sup>-24</sup>
COMPTON-Streuung . . .	0,00240	0,0359 · 10 <sup>-24</sup>	0,00261	0,1169 · 10 <sup>-24</sup>	0,00247	0,261 · 10 <sup>-24</sup>
Gesamtquerschnitt . . .	0,00989	0,1482 · 10 <sup>-24</sup>	0,02463	1,103 · 10 <sup>-24</sup>	0,04586	4,84 · 10 <sup>-24</sup>
	Sn		Pb		U	
	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /Atom	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /Atom	cm <sup>2</sup> /g	cm <sup>2</sup> /Atom
Paarbildung am Kern . .	0,06511	12,83 · 10 <sup>-24</sup>	0,09803	33,72 · 10 <sup>-24</sup>	0,1068	42,21 · 10 <sup>-24</sup>
Paarbildung am Elektron .	0,00138	0,27 · 10 <sup>-24</sup>	0,00127	0,44 · 10 <sup>-24</sup>	0,0012	0,49 · 10 <sup>-24</sup>
COMPTON-Streuung . . .	0,00228	0,45 · 10 <sup>-24</sup>	0,00214	0,74 · 10 <sup>-24</sup>	0,0021	0,83 · 10 <sup>-24</sup>
Gesamtquerschnitt . . .	0,06877	13,55 · 10 <sup>-24</sup>	0,1014	34,9 · 10 <sup>-24</sup>	0,1101	43,53 · 10 <sup>-24</sup>

absorptionsquerschnitte zu den experimentellen als Funktion von  $Z^2$  dargestellt. Da die Korrekturen an der BORNschen Näherung ungefähr proportional  $Z^2$  sind, liegen die Punkte der Abb. 24 ungefähr auf einer Geraden. Eine Ausnahme bildet der Punkt für das Be, für welches der experimentelle Wert unterhalb dieser Geraden liegt.

Tabelle XI gibt die theoretischen Werte des Gesamtquerschnitts für Paarbildung im Kernfeld, Paarbildung im Elektronenfeld und COMPTON-Streuung wieder. Ein Vergleich der experimentellen Daten mit den theoretischen Werten für den COMPTON-Streuquerschnitt (unter Berücksichtigung der Fehler, die auf unechten Paarzahlungen infolge eines Diffusions-Untergrundes gestreuter  $\gamma$ -Quanten und geladener Teilchen, sowie auf der Mehrfachstreuung im Absorber und auf anderer Sekundäreffekten beruhen) führt zu dem Schluß, daß die experimentellen Werte für den COMPTON-Streuquerschnitt bei Photoneinfallsenergien von 80 MeV mit einer Genauigkeit von 15% mit der KLEIN-NISHINA-Formel übereinstimmen.

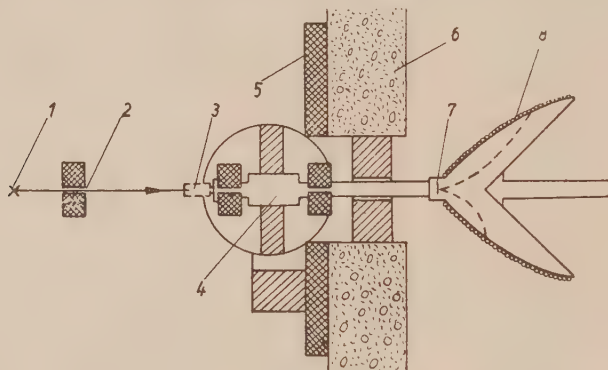


Abb. 25: Schema der Apparatur von DE WIRE; 1: Quellen, 2: Kollimator, 3: Absorber, 4: Bereich des reinigenden Magnetfeldes, 5: Schutzmantel, 6: Schutzmantel, 7: Streusubstanz, 8: Geigerzähler im Magnetfeld.

DE WIRE maß den Absorptionsquerschnitt für verschiedene Substanzen bei Photoneinfallsenergien von 280 MeV (42). Die bei diesen Versuchen benutzte Apparatur ist in Abb. 25 dargestellt. In ihren Grundzügen ähnelt sie der oben beschriebenen Apparatur von LAWSON (41). Die Absorptionsquerschnitte von DE WIRE sind in Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle XII. Absorptionsquerschnitte für Photonen -von 280 MeV Einfallsenergie.

Absorber	Wirkungsquerschnitt cm <sup>2</sup> /g	statistischer Fehler im %
Be . . . . .	0,01060	1,2
Al . . . . .	0,0284	1,2
Cu . . . . .	0,0521	1,5
Sn . . . . .	0,0776	1,0
Pb. . . . .	0,1069	1,2
U . . . . .	0,1148	1,4

In der zitierten Arbeit wird jedoch der COMPTON-Streuquerschnitt nicht abgetrennt. Unter Benutzung der theoretischen Werte für die Paarbildungsquerschnitte in den verschiedenen Substanzen kann man auf Grund der Beziehung (50) den COMPTON-Streuquerschnitt bestimmen. Hierbei hat man die genauen Werten für die Paarbildungsquerschnitte zu benutzen; die BORNsche Näherung ist unbrauchbar.

Auf Grund der in unserem Artikel erörterten Daten kann man also sagen, daß die Formeln der Quantenelektrodynamik für den differentiellen und den integralen Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Photonen an Elektronen im Energiegebiet bis zu 20 MeV gültig sind. Für das Energiegebiet bis 88 MeV gibt es experimentelle Daten, welche die Richtigkeit der Formel für den integralen Streuquerschnitt bestätigen. Für noch höhere Energien (Photonen aus Synchrotrons und in der kosmischen Strahlung) kann man nur auf Grund indirekter Daten aus Messungen des gesamten Absorptionsquerschnitts von Photonen in Materie Rückschlüsse auf die Gültigkeit der theoretischen Formeln der Quantenelektrodynamik ziehen<sup>1)</sup>. Da der COMPTON-Streuquerschnitt mit zunehmender Photonenenergie sinkt und seine Rolle im gesamten Absorptionsquerschnitt gering wird, wären erhebliche Abweichungen von der KLEIN-NISHINA-Formel notwendig, damit sich irgendwelche wesentlichen Änderungen im Verlauf der Absorptionskurven erkennen ließen. Die indirekten Daten geben auch bei sehr hohen Energien keinen Hinweis auf solche Abweichungen.

In § 5 wurde auf den möglichen Einfluß der Struktur der Teilchen auf die Photonenstreuung bei hohen Energien hingewiesen. Obwohl z. Zt. noch unklar ist, in welcher Weise eine Teilchenstruktur in die Quantenelektrodynamik eingehen kann, sind experimentelle Untersuchungen über die Streuung von Photonen hoher Energie unstreitig von großem Interesse.

Die Verfasserin dankt Herrn L. A. RASORJONOW und Herrn Prof. W. L. GINSBURG für ihre Hilfe bei der Abfassung dieses Artikels.

Übersetzt von H. VOGEL

### Literatur

- (1) COMPTON, A. H., Phys. Rev. **21**, 483, 1923. COMPTON, A. H., SIMON, A., Phys. Rev. **26**, 289, 1925.
- (2) DEBYE, P., Phys. Z. **24**, 161, 1923.
- (3) BOHR, N., KRAMERS, SLATER, Phil. Mag. **47**, 785, 1924; Z. Phys. **24**, 69, 1924.
- (4) SHANKLAND, R. S., Phys. Rev. **49**, 8, 1936; Phys. Rev. **50**, 571, 1936; Phys. Rev. **52**, 414, 1937.
- (5) BOTHE, W., und GEIGER, H., Z. Phys. **26**, 44, 1924; Naturwiss. **13**, 440, 1925.
- (6) SKOBELZYN, D. B., Comp. Rend. **194**, 1914, 1932; Nature **123**, 411, 1929; Z. Phys. **65**, 773, 1930.

<sup>1)</sup> Anmerkung bei der Korrektur:

Kürzlich wurde eine kurze Mitteilung über eine Arbeit zur Messung des differentiellen Comptonstreuquerschnitts bei einer Photoneinfallsenergie von 250 MeV veröffentlicht. Diese Arbeit bediente sich der Methode der Szintillationszähler. Die Verfasser weisen auf eine gute Übereinstimmung ihrer Meßergebnisse für den differentiellen Querschnitt mit der KLEIN-NISHINA-Formel hin (Bulletin of the American Physical Society **28**, 7, 1953).

- (7) MAIER-LEIBNITZ, H., BOTHE, W., Z. Phys. 102, 143, 1936; Phys. Rev. 50, 187, 1936.
- (8) CRANE, H. R., GAERTTNER, C. R., und TURIN, J. J., Phys. Rev. 50, 302, 1936.
- (9) KLEIN, O., und NISHINA, I., Z. Phys. 52, 853, 1929.
- (10) TAMM, I. J., Z. Phys. 62, 545, 1930.
- (11) DYSON, F. I., Phys. Rev. 75, 486, 1949; SCHWINGER, I., Phys. Rev. 73, 416, 1948; 74, 1439, 1948; 75, 651, 1949; 76, 790, 1949; 75, 898, 1949. FEYNMAN, R. P., Phys. Rev. 74, 1430, 1948. TOMONAGA S., Prog. theor. Phys. 1, 27, 1946; Phys. Rev. 74, 224, 1947. GALANIN, A. D., Žurn. eksp. teor. Fiz. 23, 448, 1952; ibd. 23, 462, 1952; BERESTEZKI, W. B. Uspechi Fiz. Nauk. 46, 231, 1952; FEYNMAN, R. P., BROWN, L., Phys. Rev. 85, 231, 1952.
- (12) HEITLER, W., The Quantum Theory of Radiation, Oxford 1936, 3. Aufl. 1954.
- (13) DAVISSON, C. M., EVANS, R. D., Rev. Mod. Phys. 24, 79, 1952.
- (14) NEMIROWSKI, P. J., Žurn. eksp. teor. Fiz. 14, 14, 1944.
- (15) FEENBERG, E., PRIMAKOFF, H., Phys. Rev. 73, 449, 1948.
- (16) PAULI, W., Helv. Phys. Acta 6, 279, 1933.
- (17) PAULI, W., Relativitätstheorie 1947.
- (18) CASIMIR, H., Helv. Phys. Acta 6, 287, 1933.
- (19) NISHINA, I., Z. Phys. 52, 869, 1929.
- (20) FRANZ, W., Ann. d. Physik 33, 689, 1938.
- (21) FANO, U., J. Opt. Soc. Am. 39, 859, 1949.
- (22) SELDOWITSCH, J. B., Doklady Ak. Nauk. SSSR 83, 63, 1952.
- (23) LAMB, W. E., und RETHERFORD, R. C., Phys. Rev. 72, 241, 1947.
- (24) NAFE, I. E., NELSON, E. B., RABI, I. I., Phys. Rev. 71, 914, 1947; KUSCH, P., FOLEY, H. M., Phys. Rev. 74, 250, 1948; BREIT, G., Phys. Rev. 72, 984, 1947; 74, 656, 1948.  
Termverschiebung der Atomelektronen und Zusatzmoment des Elektrons. Sammelband Moskau 1950.
- (25) FELDMAN, D., SCHWINGER, I., Phys. Rev. 75, 388, 1949; MITRA, A. N. Nature 4311, Nr. 169, 1952; FEYNMAN, R. P., BROWN, L., Phys. Rev. 85, 231, 1952; Koba, Z., TAKEDA, G., Prog. Theor. Phys. 3, 407, 1948; CORINALDESI, E., JOST, R., Helv. Phys. Acta 21, 183, 1948.
- (26) SCHAFROTH, R., Phys. Rev. 75, 1111, 1948; SCHAFROTH, R., Helv. Phys. Acta 22, 392, 1949; SCHAFROTH, R., Helv. Phys. Acta 22, 501, 1949.
- (27) PAULI, W., Relativistic Theory of Elementary Particles.
- (28) GINSBURG, W. L., Sammelband „Das Meson“, Seite 227, Gostechidat 1947.
- (29) FOLDY, L. L., SACHS, R. G., Phys. Rev. 80, 824, 1950; DIRAC, P. A. M., Proc. Roy. Soc. 111, 405, 1926.
- (30) GORDON, W., Z. Phys. 40, 117, 1926.
- (31) COMPTON, A., HUBBARD, Phys. Rev. 23, 439, 1924.
- (32) KOHLRAUSCH, K. W. F., Sitzber. Akad. Wiss. Wien. 126 IIa, 441, 683, 887, 1917; Handbuch d. Exp. Phys. 15, 78, 1928.
- (33) COMPTON, A. H., ALLISON, S. K., X-rays in Theory and Experiment, N. Y. 1935.
- (34) CHAO, K. T., CESON, N. L. O., CRANE, H. R., Phys. Rev. 60, 378, 1941; CHAO, C. J. Phys. Rev. 36, 1519, 1930.
- (35) SZEPESI, Z., BAY, Z. Z. Phys. 112, 20, 1938.
- (36) HOFSTADTER, R., MC. INTYRE, I., Phys. Rev. 76, 1269, 1949; HOFSTADTER, R., Phys. Rev. 78, 24, 1950.
- (37) SCHPOLSKI, E. W., Uspechi Fiz. Nauk 16, 458, 1936; WULFSON, K., ibd. 17, 93, 1937; SCHPOLSKI, E. W., ibd. 46, 315, 1952. GORA, E., Phys. Rev. 88, 1212, 1952.
- (38) CROSS, W., RAMSEY, Phys. Rev. 80, 929, 1950.
- (39) DELSASSO, L., FOWLER, W., LAURITSON, C. C., Phys. Rev. 51, 391, 1937.
- (40) ROSENBLUM, E. S., SHRADER, E. F., WARNER, R. M., Phys. Rev. 88, 612, 1952.

- (41) LAWSON, J. L., Phys. Rev. **75**, 433, 1949; LAWSON, J. L. PERLMAN, M. Phys. Rev. **74**, 1190, 1948.
- (42) DE-WIRE, J. W., ASHKIN, BEACH, Phys. Rev. **83**, 505, 1951.
- (43) BERMAN, A. I., Phys. Rev. **85**, 774, 1952.
- (44) WIGHTMAN, A., Phys. Rev. **74**, 1813, 1948; FANO, U. J. Opt. Soc. Am. **39**, 859, 1949; HALPERN, O., Nature **168**, 782, 1951; HEREFORD, F. L., Phys. Rev. **81**, 482, 1951.
- (45) HOOVER, J. I., FAUST, W. R., DOHNE, C. F., Phys. Rev. **85**, 58, 1952.
- (46) MAY, M., Phys. Rev. **84**, 265, 1951.
- (47) WICK, G., MAY, M., Phys. Rev. **81**, 628, 1951.
- (48) WEIZSÄCKER, Z. Phys. **88**, 612, 1934; WILLIAMS, Phys. Rev. **45**, 729, 1934.
- (49) SILIN, W. P., Zurn. eksp. teor. Fiz. **21**, 3, 1951.
- (50) SCHIFF, L. I., Phys. Rev. **83**, 252, 1951.
- (51) PURCELL, E., TORREY, H., POUND, R., Phys. Rev. **69**, 37, 1946.
- (52) BIRGE, R. T., Rev. Mod. Phys. **13**, 233, 1941.



Die optischen Eigenschaften und der Aufbau dünner  
Metallschichten

Von HERWIG SCHOPPER

Inhaltsübersicht

1. Einleitung und Übersicht . . . . .	275
2. Die Bestimmung der Schichtparameter aus den Meßgrößen (strenge Lösungen) . . . . .	277
3. Die Besonderheiten bei dünnsten Schichten (Identitäten) . . . . .	282
4. Meßmethoden und Herstellung der Schichten . . . . .	288
5. Die experimentellen Ergebnisse. . . . .	290
6. Deutung der optischen Anomalien und Folgerungen für den Aufbau der Schichten . . . . .	294
7. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Elektronenbeugungsversuche . . . . .	303
8. Zusammenfassung der Vorstellungen über die Entstehung und den Aufbau der Schichten und das Zustandekommen der Anomalien . . . . .	305

1. Einleitung und Übersicht

Schon zu Beginn dieses Jahrhunderts wurde von einer Reihe von Forschern festgestellt, daß die optischen Konstanten dünner Metallschichten (Dicke klein gegen die Lichtwellenlänge) erheblich von denen des kompakten Metalles abweichen. Es zeigte sich, daß die optisch charakteristischen Größen, der Brechungsindex  $n$  und der Absorptionskoeffizient  $k$ , keine Konstanten sind, sondern von der Schichtdicke abhängen. Ähnliche Anomalien machen sich in der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bemerkbar, die bei abnehmender Schichtdicke rasch abfällt.

Um dieses merkwürdige Verhalten zu erklären, wurde eine Reihe von Vorschlägen gemacht, die aber zum größten Teil wieder verworfen wurden. Nur die drei folgenden wurden bis in die jüngste Vergangenheit diskutiert:

a) Läßt man die Schichtdicke immer kleiner werden, dann ist sie schließlich mit der *mittleren freien Weglänge* der Metallelektronen vergleichbar. Ist dies der Fall, dann tritt eine Behinderung der Elektronenbewegung ein, was zu einer Verkleinerung der mittleren freien Weglänge führt. Die Folge davon ist eine Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit und eine Änderung der optischen Konstanten.

b) Man nimmt an, daß die Schichten eine „körnige“ Struktur besitzen, wobei die einzelnen Körner das normale Kristallgitter des Metalles besitzen. Diese *Auflockerung* der Schichten führt zu einer Verminderung der Zahl der freien Elektronen pro Volumen gegenüber dem kompakten Metall. Daraus

folgen modifizierte optische Konstanten und eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Bei diesem Deutungsversuch muß die mittlere Dichte der Schichten kleiner als diejenige des kompakten Metalles sein, im Gegensatz zu a), wo sie unverändert ist.

c) Bei den Übergangsmetallen ist nicht nur eine normale, sondern auch eine amorphe<sup>1)</sup> Modifikation bekannt. Manche Autoren vertraten die Meinung, daß die meisten *Metalle in Form dünner Schichten* in diese *amorphe Modifikation* überführt werden können. Der Übergang in einen solchen ungeordneten Zustand, der vom normalen Kristallgitter völlig verschieden ist, soll Anlaß zu den beobachteten Anomalien geben.

Eine endgültige Entscheidung zugunsten einer dieser Möglichkeiten erschien lange Zeit praktisch unmöglich. Infolge nur schwierig zu erfassender Einflüsse bei der Herstellung der Schichten wichen die Resultate verschiedener Autoren stark voneinander ab. Dazu kamen noch Oxydations- und Alterungserscheinungen. Da die Schichten meist durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, waren diese Effekte schlecht reproduzierbar und unübersichtlich. Die Kathodenzerstäubung ist nunmehr fast völlig durch das Aufdampfen der Schichten im Hochvakuum verdrängt worden. Dadurch können Störeinflüsse durch Gase weitgehend vermieden und saubere Herstellungsbedingungen erreicht werden.

Durch eine eingehende Kritik der älteren Meß- und Auswerteverfahren wurden darüber hinaus auch *prinzipielle Schwierigkeiten* aufgedeckt. Bei sehr dünnen Schichten (Dicke klein gegen die Lichtwellenlänge) sind die einzelnen Meßgrößen (z. B. Reflexionsvermögen und Durchlässigkeit) nicht mehr voneinander unabhängig. Es ist dann im allgemeinen nicht möglich, aus drei Meßgrößen drei Unbekannte (Brechungsindex, Absorptionskoeffizient und Schichtdicke) zu bestimmen. Auf die Ermittlung der optisch wirksamen Schichtdicke wurde daher meist verzichtet und nur die „Wägungsdicke“ gemessen. Dann ist es aber nicht möglich, eine „effektive“ Dichte der Schichten zu bestimmen und damit eine Entscheidung zwischen den oben aufgeführten Deutungsversuchen a) und b) zu erreichen.

Eine Weiterentwicklung der klassischen DRUDESchen Methode, bei der die optischen Konstanten an kompakten Metallen bei schrägem Lichteinfall aus der Elliptizität des reflektierten Lichtes bestimmt werden, erlaubt prinzipiell auch an dünnen Schichten die Ermittlung von  $n$ ,  $k$  und  $d$ . Wegen des schrägen Lichteinfalles können aber Störungen infolge einer Anisotropie der Schichten

---

<sup>1)</sup> Der Begriff „amorph“ wird in der Literatur in mehrfacher Bedeutung verwendet. Als amorph sollte jedoch nur ein Zustand bezeichnet werden, der im Sinne der Thermodynamik eine eigene Phase bildet. Das bedeutet, daß er von anderen Phasen (z. B. der kristallinen oder flüssigen) durch wohldefinierte Umwandlungspunkte getrennt ist, bei denen sich eine oder mehrere Eigenschaften (z. B. die Dichte oder die elektrische Leitfähigkeit) diskontinuierlich ändern. „Amorph“ wird hier nur in diesem Sinne verwendet. Um Mißverständnisse zu vermeiden, sollten insbesondere Schichten, die aus einzelnen Tröpfchen oder Kristalliten bestehen oder die einen sehr hohen Fehlorderungsgrad besitzen, nicht als amorph bezeichnet werden. Solche Schichten befinden sich im allgemeinen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, und der Fehlorderungsgrad ist kontinuierlich veränderlich.

nicht ausgeschaltet werden. Insbesondere ergeben sich bei der Schichtdickenbestimmung systematische Fehler (komplexe Dicken).

Ein wesentlicher Fortschritt bei der optischen Untersuchung dünner absorbierender Schichten konnte durch mehrere neue Meß- und Auswertverfahren erzielt werden, bei denen die Nachteile der älteren Methoden weitgehend vermieden werden. Insbesondere gelang es durch die Entwicklung neuer Interferenzmethoden die „absolute“ Phasenänderung  $\varphi$  des Lichtes bei Reflexion an einer absorbierenden Schicht (und auch bei Durchgang) zu messen. Aus dem Reflexionsvermögen läßt sich der Betrag des Amplitudenverhältnisses  $S$  ableiten. Die beiden Größen können zusammengefaßt werden zu einer komplexen Amplitude  $S \cdot e^{i\varphi}$ . Dann ist es auch bei sehr dünnen Schichten ( $d \ll \lambda$ ) möglich, die optischen Konstanten und die optisch wirksame Schichtdicke zu bestimmen. Ermittelt man auch die Masse der Schichten, dann läßt sich eine mittlere Dichte angeben, die meist von der Dichte des kompakten Metalles abweicht. Da bei senkrechter Inzidenz beobachtet wird, können Störungen durch eine Anisotropie der Schicht nicht auftreten.

Die Untersuchungen verschiedener Autoren ergaben übereinstimmend, daß die *mittlere Dichte* dünner Metallschichten erheblich kleiner ist als diejenige des kompakten Metalles. Eine Deutung der Anomalien muß daher von einem aufgelockerten Zustand des Metalles ausgehen. Dies geschieht in zwangloser Weise bei der „Körnertheorie“. Der Deutungsversuch a) (Verkleinerung der freien Weglänge der Elektronen) scheidet aus, da hierbei eine Dichteänderung unverständlich ist. Wie in Abschnitt 6 gezeigt wird, ist es mit einer Verfeinerung der ursprünglichen Körnertheorie, bei der die verschiedenen Formen der Körner berücksichtigt werden, möglich, den Verlauf der Anomalien quantitativ zu erklären. Die Körnertheorie wird besonders gestützt durch elektronenmikroskopische Aufnahmen, bei denen die einzelnen Kristallite deutlich aufgelöst werden konnten. Weiterhin ergaben Elektronenbeugungsversuche, daß auch bei dünnsten Schichten das normale Kristallgitter vorhanden ist. Die Vermutung, daß in Form dünner Schichten fast alle Metalle in einer amorphen Modifikation auftreten (Deutungsversuch c), läßt sich nicht aufrecht erhalten. Alle bisher ausgeführten Versuche lassen sich auf andere Weise erklären.

Wie hier kurz angedeutet wurde und im folgenden etwas näher ausgeführt werden soll, ist das Problem des anomalen Verhaltens dünner Metallschichten im wesentlichen gelöst. Mit Hilfe der bisher gewonnenen Erkenntnisse dürfte es in der Zukunft möglich sein, Oberflächenvorgänge, wie z. B. Einfluß von Oberflächendiffusion und Keimbildung bei der Herstellung der Schichten, Alterung der Schichten, Bildung von Anlaufsichten, Diffusion der Metalle ineinander und ähnliches, besser als bisher zu erfassen.

## 2. Die Bestimmung der Schichtparameter aus den Meßgrößen (Strenge Lösungen)

In diesem Abschnitt sollen die Rechenverfahren angegeben werden, mit deren Hilfe die Schichtparameter aus den Meßgrößen gefunden werden können. Um die optischen Konstanten und die Schichtdicke aus Intensitäts- und Phasenmessungen zu bestimmen, müssen Lösungen der MAXWELLSchen

Gleichungen für das System Schicht-Unterlage gefunden werden. Dazu ist es zweckmäßig, von folgenden Annahmen auszugehen: Die Schichten sollen homogen (optische Konstanten unveränderlich innerhalb der Schicht) und isotrop (optische Konstanten unabhängig von der Fortpflanzungsrichtung des Lichtes) und ihre Begrenzungsflächen Ebenen sein.

Die optischen Konstanten von kompakten Metallen werden meist durch Messung der relativen Phase und des Azimuts der wiederhergestellten Polarisation bei Reflexion des Lichtes unter schräger Inzidenz bestimmt. Dieses klassische Verfahren von DRUDE wurde von FÖRSTERLING für dünne

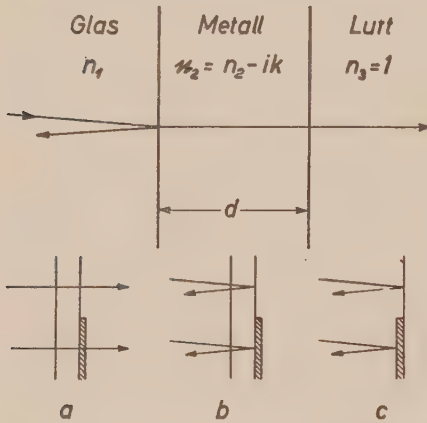


Abb. 1: Anordnung und Bezeichnung des Systems Glasunterlage — Metallschicht — Luft und der Verlauf von Meß- und Vergleichsbündel bei der Messung der absoluten Phase bei Durchgang (Abb. 1a), Reflexion von der Glasseite her (Abb. 1b) und von der Luftseite her (Abb. 1c).

Schichten erweitert. Bevor diese Methode besprochen wird, sollen die Verhältnisse bei *senkrechter Inzidenz* diskutiert werden.

Die Lösungen der MAXWELLSchen Gleichungen lassen sich am einfachsten in Form von „komplexen Amplituden“ angeben, die aus je einer Intensitäts- und einer Phasengröße zusammengesetzt sind [linke Seiten der Gleichungen (1) bis (3)]. Weiterhin wird der Brechungsindex  $n_2$  und der Absorptionskoeffizient  $k$  der Schicht zu einem komplexen Brechungsindex  $n_2 = n_2 - ik$  zusammengefaßt. Fällt auf die Schicht eine ebene Welle (Abb. 1), dann lauten die strengen Lösungen der MAXWELLSchen Gleichungen für das reflektierte und durchgelassene Licht bei *senkrechtem* Lichteinfall von der Seite der Unterlage her

$$\Re = R e^{i\epsilon_r} = \frac{r + r' e^{-2i n_2 \eta}}{1 + r r' e^{-2i n_2 \eta}} \quad (1)$$

$$\mathfrak{D} = D e^{i\psi_d} = \frac{(1 + r)(1 + r') e^{i n_2 \eta}}{1 + r r' e^{-2i n_2 \eta}} \quad (2)$$

Bei Lichteinfall von der Luftseite her gilt

$$\Re' = R' e^{i\psi_{r'}} = - \frac{r' + r e^{-2i n_2 \eta}}{1 + r r' e^{-2i n_2 \eta}} \quad (3)$$

$$\mathfrak{D}' = \mathfrak{D} \quad (4)$$

Die Bedeutung der Zeichen ist folgende:  $\Re, \Re'$  und  $\mathfrak{D}$  sind die Verhältnisse der Amplitude der reflektierten bzw. durchgelassenen Lichtwelle zu derjenigen der einfallenden. Sie sind im allgemeinen komplex. Die Quadrate der Absolutbeträge ergeben die durch Intensitätsmessungen bestimmbaren Reflexions-

vermögen  $I_r = R^2$  und  $I_r' = R'^2$  und die Durchlässigkeit  $J_d = \frac{n_3}{n_1} D^2$ .

$\varepsilon_r$ ,  $\psi_r$  und  $\psi_d$  sind die „absoluten“ Phasenänderungen, die das Licht bei der Reflexion und beim Durchgang erleidet und für die es neuerdings Meßverfahren gibt (vgl. Abschn. 4).  $r$  und  $r'$  sind die Reflexionskoeffizienten der einzelnen Trennflächen zwischen Medium 1 und 2 bzw. zwischen 2 und 3. Es gilt

$$r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad r' = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}. \quad (5)$$

$\eta$  ist die Abkürzung für  $\eta = 2\pi(d/\lambda)$ , wobei  $d$  die Schichtdicke und  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum bedeutet.

Der Aufbau der Formeln (1) bis (3) wird verständlich, wenn man den Sonderfall von kleinem  $r$  und kleinem  $r'$  betrachtet, was physikalisch gleichbedeutend mit der Vernachlässigung der Vielfachreflexionen im Innern der Schicht ist. Unter dieser Voraussetzung erhält man die Amplitude der reflektierten Welle als Summe der an den beiden Trennflächen reflektierten Anteile. Dabei ist aber zu beachten, daß das an der Rückseite der Schicht reflektierte Licht beim Hin- und Hergang in der Schicht die Phasenverzögerung  $e^{-2in_2\eta}$  und eine Schwächung  $e^{-2k\eta}$  erfährt. Ähnlich ergibt sich die Amplitude der durchgelassenen Welle als Produkt der Durchlässigkeitskoeffizienten der beiden Trennflächen  $(1+r)$  und  $(1+r')$ , multipliziert mit dem Glied  $e^{-in_2\eta}$ , das die Beeinflussung von Phase und Amplitude beim einmaligen Durchlaufen der Schicht angibt. Das bei dieser Betrachtung vernachlässigte zweite Glied im Nenner der drei Gleichungen tritt bei Berücksichtigung der Vielfachreflexionen im Innern der Schicht hinzu.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitet die Aufgabe, die Gleichungen (1) bis (3) explizit nach den Unbekannten  $n_2$ ,  $k$  und  $d$  aufzulösen. Früher konnten die Phasenänderungen des Lichtes an Metallschichten nur mit ganz unzureichender Genauigkeit gemessen werden (vgl. Abschn. 4). Um diese Größen aus den Gleichungen zu eliminieren, multipliziert man jede Gleichung mit ihrem konjugiert Komplexen, so daß auf den linken Seiten nur noch die der Messung bequem zugänglichen Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit stehen bleiben. Man erhält auf diese Weise aber drei transzendente Gleichungen für die drei Unbekannten, die sich nach keinem bekannten Verfahren geschlossen lösen lassen. MALÉ (1) entwickelte deshalb ein graphisches Verfahren, mit dessen Hilfe Näherungslösungen gefunden werden können. Andere Autoren (2) berechneten für spezielle Fälle mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen Tabellen, aus denen die Schichtparameter bei vorgegebenen Intensitätsmeßwerten entnommen werden können.

Die Auswertung wird erheblich vereinfacht, wenn man auf die optische Bestimmung der Schichtdicke verzichtet und diese auf einem anderen Weg, z. B. durch Wägung, bestimmt. MURMANN (3) gab eine Methode an, wie man bei bekannter Schichtdicke aus dem Reflexionsvermögen und der Durchlässigkeit die optischen Konstanten bestimmen kann. Wie in Abschnitt 5 gezeigt wird, weicht die mittlere Dichte dünner Schichten erheblich von derjenigen des kompakten Metalles ab. Die Bestimmung der Schichtdicke aus der Masse der Schicht unter Zugrundelegung der normalen Dichte führt daher zu systematisch falschen Dicken und daher auch fehlerhaften optischen Konstanten. Wie groß die Fehler bei sehr dünnen Schichten sein können, zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Metall	Wellenlänge m $\mu$	Wägungs- dicke $d_w$ m $\mu$	mit $d_w$ bestimmt		optische Dicke $d$ m $\mu$	richtiges		Lite- ratur
			$n$	$k$		$n$	$k$	
Ag	265	8,4	1,8	0,9	16,6	1,2	0,9	(4) (I)
		12,0	1,7	1,1	17,2	1,35	1,15	(4) (I)
		21,9	1,7	1,1	26,1	1,2	0,85	(4) (I)
Au	546	3,6	2,2	2,5	6,8	1,6	1,8	(5) (6)
		11,0	1,0	2,75	15,0	0,85	2,25	(5) (6)

Diese systematischen Fehler und die Umständlichkeit der Auswertung können vermieden werden, wenn man unmittelbar von den Gleichungen (1) bis (3) ausgeht, da sie die dem Problem naturgemäßen Lösungen sind. Dazu ist es erforderlich, die auf den linken Seiten stehenden komplexen Amplituden experimentell zu bestimmen. In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Interferenzverfahren entwickelt, die es gestatten, die Phasenänderung des Lichtes auch an stark absorbierenden Medien zu messen (vgl. Abschn. 4). Durch Kombination einer Intensitäts- und einer Phasenmessung ergibt sich die komplexe Amplitude der durchgelassenen bzw. reflektierten Lichtwelle. Dabei ist aber zu beachten, daß von den drei Phasenänderungen, die in den Gl. (1) bis (3) vorkommen, nur  $\varepsilon_r$  direkt, d. h. ohne Kenntnis der Schichtdicke (Abb. 1a), der Messung zugänglich ist. Die Phasenmessung kann nämlich nur so durchgeführt werden, daß das an der Schicht reflektierte Bündel mit einem an der leeren Glasunterlage reflektierten verglichen wird (Abb. 1). Beim Durchgang des Lichtes durch die Schicht und bei Reflexion von der Luftseite her erfährt das Vergleichsbündel eine zusätzliche Phasenverschiebung von  $2\pi(d/\lambda) = \eta$  bzw.  $2\pi(2d/\lambda) = 2\eta$ , entsprechend dem Weg, den es neben der Metallschicht in Luft zurückzulegen hat (Abb. 1a und 1b). Wie man leicht sieht, gelten die Beziehungen:

$$\varepsilon_d = \psi_d + n_3\eta \quad (6)$$

$$\varepsilon_r = \psi_r + 2n_3\eta - \pi \quad (7)$$

$\varepsilon_d$  und  $\varepsilon_r$  sind die der Messung unmittelbar zugänglichen Größen. Außerdem wurde in Gl. (7) berücksichtigt, daß das Vergleichsbündel bei der Reflexion am Glas einen Phasensprung von  $-\pi$  erleidet. Ersetzt man in den Gleichungen (1) bis (3) die Größen  $\psi_r$  und  $\psi_d$  durch  $\varepsilon_r$  und  $\varepsilon_d$ , dann lassen sich die Gleichungen in einfacher Weise nach dem komplexen Brechungsindex der Schicht auflösen. Es ergibt sich (7)

$$n_2^2 = (n_2 - ik)^2 = n_1 \frac{n_1^2 \tilde{\mathfrak{R}}' (1 - \mathfrak{R})^2 + n_3 \tilde{\mathfrak{D}}^2 [n_3 - n_1 (1 - \mathfrak{R})]}{n_1 \tilde{\mathfrak{R}}' (1 + \mathfrak{R})^2 - \tilde{\mathfrak{D}}^2 [n_1 - n_3 (1 + \mathfrak{R})]} \quad (8)$$

$$\text{mit } \tilde{\mathfrak{R}}' = R' e^{i\varepsilon_r'} \text{ und } \tilde{\mathfrak{D}} = D e^{i\varepsilon_d}.$$

Die Schichtdicke kann mit Benutzung der nunmehr bekannten optischen Konstanten der Schicht aus der Gleichung

$$e^{i2n_2 \frac{d}{\lambda} \cdot 2\pi} = \mathfrak{R}' \frac{n_1 (n_2^2 - n_3^2)}{n_2^2 [n_1 - n_3 (1 + \mathfrak{R})] + n_1 n_3 [n_3 - n_1 (1 - \mathfrak{R})]} \quad (9)$$

ermittelt werden. Auf die Wiedergabe einer zweiten Gleichung (4) zur Bestimmung der Schichtdicke soll hier verzichtet werden.

In der eben angegebenen Weise können die optischen Konstanten und die Schichtdicke einfach und ohne Vernachlässigung aus den Meßgrößen berechnet werden. Dies wird aber nur dadurch ermöglicht, daß zur Bestimmung der 3 Unbekannten 6 Messungen ausgeführt werden, während prinzipiell 3 ausreichen würden. Diese Überbestimmung, durch die eine analytische Auflösung der transzendenten Gleichungen überhaupt erst möglich wird, liefert aber Kontrollmöglichkeiten, die es gestatten zu überprüfen, ob die Voraussetzungen (homogene, planparallele Schicht) erfüllt sind. Eine solche Kontrolle besteht z. B. darin, daß der Absolutbetrag der rechten Seite von Gl. (9) 1 sein muß.

Bei den bisher besprochenen Methoden werden nur Messungen bei senkrechtem Lichteinfall ausgeführt. Eine eventuelle Anisotropie der Schichten stört dabei nicht.

Für *schräge Inzidenz* wurde von FÖRSTERLING (8) das bekannte DRUDESche Verfahren, bei dem  $n$  und  $k$  von kompakten Metallen aus der Messung des Amplitudenverhältnisses und der relativen Phase bestimmt werden, erweitert für dünne Schichten. Es gelten dann Beziehungen, die den Gleichungen (1) und (3) analog sind. Jede der drei Gleichungen zerfällt aber in zwei, je nachdem, ob die elektrische Feldstärke der einfallenden Welle parallel oder senkrecht zur Einfallsebene liegt. So erhält man z. B. an Stelle der Gl. (1) eine Beziehung für  $\mathfrak{R}_{||}$  und eine für  $\mathfrak{R}_{\perp}$ . Bildet man  $\mathfrak{R}_{||}/\mathfrak{R}_{\perp}$ , dann ergibt sich eine Gleichung auf deren linker Seite der Ausdruck  $(\mathfrak{R}_{||}/\mathfrak{R}_{\perp}) \cdot e^{i(\epsilon_r^{||} - \epsilon_r^{\perp})}$  steht.  $\delta_r = \epsilon_r^{||} - \epsilon_r^{\perp}$  nennt man die relative Phase.  $\mathfrak{R}_{||}/\mathfrak{R}_{\perp}$  und  $\delta_r$  bestimmen den Polarisationszustand des reflektierten Lichtes. Sie können in verschiedener Weise, z. B. mit Hilfe eines Polarisators und Babinetkompensators, gemessen werden.

Bildet man auch noch die Verhältnisse  $\mathfrak{R}'_{||}/\mathfrak{R}'_{\perp}$  und  $\mathfrak{D}_{||}/\mathfrak{D}_{\perp}$  dann erhält man insgesamt drei komplexe Gleichungen mit den sechs durch Messung bestimmbaren Größen  $R_{||}/R_{\perp}$ ,  $R'_{||}/R'_{\perp}$ ,  $D_{||}/D_{\perp}$ ,  $\delta_r$ ,  $\delta_r'$  und  $\delta_d$  und den drei Unbekannten  $n_2$ ,  $k$  und  $d$ . Eine explizite Auflösung der Gleichungen nach  $n_2 = n_2 - ik$  wurde von FÖRSTERLING (8) angegeben. ESSERS-RHEINDORF (9) leitete eine Formel zur Bestimmung der Schichtdicke ab. Ähnlich wie bei senkrechter Inzidenz ist das Problem auch hier überbestimmt. Zur Ermittlung der drei Unbekannten müssen sechs Messungen ausgeführt werden, da sich nur dann die transzendenten Gleichungen analytisch lösen lassen. Da die Schichtdicke aus einer komplexen Gleichung berechnet wird, hat man eine Kontrollmöglichkeit, denn es ist zu verlangen, daß der Imaginärteil verschwindet. Die Untersuchungen verschiedener Autoren (9, 10, 11) ergaben aber komplexe Schichtdicken, deren Imaginärteil bei großen Schichtdicken

zwar klein ist, bei abnehmender Schichtdicke dagegen ansteigt und bei sehr geringen Dicken etwa gleich dem Realteil wird. So erhielt z. B. ODENBACH (11) an verschiedenen Goldschichten folgende Dicken (in  $m\mu$ ):  $15,3 + i \cdot 2,2$ ;  $3,8 + i \cdot 1,4$ ;  $2,3 + i \cdot 2,2$  und  $1,8 + i \cdot 1,9$ . Darüber hinaus erhielt SOMMER (10) bei Messungen an ein und derselben Schicht mit verschiedenen Wellenlängen voneinander abweichende Dicken. Das Auftreten komplexer Schichtdicken rührt vermutlich von einer Anisotropie der Schichten her, denn die Gleichungen von FÖRSTERLING gelten nur für isotrope Schichten. Versucht man die Anisotropie zu berücksichtigen, dann erhält man komplizierte Gleichungen, die praktisch nicht auflösbar sind (12).

Ein Vergleich der Dickenmessungen von ODENBACH (11) mit den Abb. 3 bis 6 zeigt, daß große Imaginärteile etwa in dem Dickenbereich auftreten, in dem die Anomalien der optischen Konstanten beginnen. Aus Messungen der relativen Phasen und Amplitudenverhältnisse bei schrägem Lichteinfall können daher bis jetzt keine zuverlässigen Aussagen zur Klärung der Anomalien bei dünnen Schichten gewonnen werden.

Zuletzt soll noch eine Methode von ISHIGURO (13) erwähnt werden, bei der Messungen sowohl bei senkrechter als auch schräger Inzidenz benutzt werden. Bei senkrechtem Lichteinfall werden das Reflexionsvermögen, die Durchlässigkeit und die absolute Phasenänderung des Lichtes bei Durchgang durch die Schicht gemessen. Bei  $70^\circ$  Einfallswinkel wird die absolute Phasenänderung des durchgelassenen Lichtes für beide Polarisationsrichtungen bestimmt. Die Ermittlung der optischen Konstanten und der Schichtdicke aus den Meßwerten ist nur mit Hilfe von Tabellen möglich, die der Verfasser für Silber berechnet hat. Es kann nicht erkannt werden, ob eine Anisotropie der Schichten stört, jedoch dürfte ihr Einfluß geringer sein als beim Verfahren nach FÖRSTERLING.

Die Betrachtungen dieses Abschnittes lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Messungen an dünnen Metallschichten müssen von vornherein so angelegt werden, daß eine rechnerische Auswertung ermöglicht wird. Am einfachsten gelingt dies, wenn man je eine Intensitäts- und eine Phasenmessung zu einer komplexen Amplitude zusammenfaßt. Die Bestimmung der Schichtdicke muß optisch erfolgen, da die Benutzung von Wägungsdicken zu Fehlern führt, wegen der von der normalen Dichte abweichenden mittleren Dichte der Schichten. Werden bei schräger Inzidenz Messungen ausgeführt, was bei der Bestimmung des Polarisationszustandes des Lichtes stets der Fall ist, dann muß eine mögliche Anisotropie der Schichten berücksichtigt werden.

### 3. Die Besonderheiten bei dünnsten Schichten (Identitäten)

Den im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Methoden zur Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke liegen strenge Lösungen der MAXWELLSchen Gleichungen zugrunde. Man sollte daher meinen, daß die Methoden auch bei Schichten, deren Dicke klein gegen die Lichtwellenlänge ist ( $d \ll \lambda$ ), anwendbar sind. Dies ist jedoch nicht der Fall.

In einfacher Weise wird dies verständlich, wenn man die Exponentialfunktionen in den Gleichungen (1) bis (3) in Reihen nach  $(n_2\eta)$  entwickelt und

quadratische Glieder vernachlässigt. Trennt man noch Real- und Imaginärteil und berechnet daraus die Intensitäten und Phasen (wobei wieder Glieder mit  $\eta^2$  konsequent vernachlässigt werden), dann ergeben sich folgende Beziehungen (6, 14):

$$\left. \begin{aligned} I_r &= \frac{(n_3 - n_1)(n_3 - n_1 + 4\eta n_2 k)}{(n_3 + n_1)(n_3 + n_1 + 4\eta n_2 k)} \\ I_{r'} &= \frac{(n_3 - n_1)(n_3 - n_1 - 4\eta n_2 k)}{(n_3 + n_1)(n_3 + n_1 + 4\eta n_2 k)} \\ I_d &= \frac{4n_1 n_3}{(n_3 + n_1)(n_3 + n_1 + 4\eta n_2 k)} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} \varepsilon_r &= 2n_1 \frac{\eta(n_3^2 - n_2^2 + k^2)}{n_1^2 - n_3^2 - 4\eta n_2 k n_3} \\ \operatorname{tg} \varepsilon_{r'} &= 2n_3 \frac{\eta(n_3^2 - n_2^2 + k^2)}{n_3^2 - n_1^2 - 4\eta n_2 k n_1} \\ \operatorname{tg} \varepsilon_d &= \frac{\eta(n_3^2 - n_2^2 + k^2)}{n_1 + n_3 + 2\eta n_2 k} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Es ist nun bemerkenswert, daß in den Gleichungen für die Intensitäten nur die Kombination  $\eta n_2 k$  der drei Unbekannten und in den Beziehungen für die Phasen außer dieser nur die Kombination  $\eta(n_3^2 - n_2^2 + k^2)$  vorkommt. Aus den sechs auf den linken Seiten der Gleichungen (10) und (11) stehenden Meßgrößen können daher nur diese beiden Kombinationen erhalten werden, nicht dagegen alle drei Unbekannte einzeln.

Daß gerade diese beiden Kombinationen auftreten, ist kein Zufall. Wie in Abschnitt 6 gezeigt wird, sind diese beiden Größen das Negative des Real- bzw. Imaginärteiles der gesamten von der Schicht erzeugten (komplexen) dielektrischen Verschiebung („Polarisierbarkeit“). Dies ist ein Hinweis dafür, daß es bei dünnsten Schichten nicht mehr sinnvoll ist, das optische Verhalten der Schicht durch Brechungsindex, Absorptionskoeffizient und Schichtdicke zu charakterisieren, sondern durch die Polarisierbarkeit.

Eliminiert man aus den Gleichungen (10) die Größe  $\eta n_2 k$ , dann erhält man zwei Beziehungen zwischen den Intensitäten, in denen die Schichtparameter nicht mehr vorkommen. Sie wurden erstmalig von WOLTER (14) angegeben und von ihm „Identitäten“ genannt. Sie lauten:

$$I_r = \left( 1 - \sqrt{\frac{n_1}{n_3} I_d} \right)^2 \quad (12)$$

$$I_{r'} = \left( 1 - \sqrt{\frac{n_3}{n_1} I_d} \right)^2. \quad (13)$$

Werden auch aus den Gleichungen (11) die Schichtparameter eliminiert, dann ergibt sich aus den drei Gleichungen nur eine einzige Phasenidentität (6):

$$\frac{n_3 - n_1}{\operatorname{tg} \varepsilon_d} = \frac{n_3}{\operatorname{tg} \varepsilon_{r'}} - \frac{n_1}{\operatorname{tg} \varepsilon_r}. \quad (14)$$

Die Frage, in welchem Schichtdickenbereich die Identitäten (12) bis (14) Gültigkeit besitzen, läßt sich nicht allgemein beantworten, da dies von der erreichbaren Meßgenauigkeit abhängt. Bei beliebig genauen Messungen müßte stets der Einfluß höherer Potenzen von  $\eta$  berücksichtigt werden. Bei endlichen Meßfehlern jedoch gibt es eine Schichtdicke, bei der der Einfluß der vernachlässigten Glieder von der gleichen Größenordnung ist wie die Meßgenauigkeit. Ein Streit darüber, ob es prinzipiell möglich oder unmöglich ist, die optischen Konstanten und die Schichtdicke dünner Schichten einzeln bestimmen zu können, ist daher müßig, da die Antwort von der jeweils erreichbaren Meßgenauigkeit abhängt.

Bei den gegenwärtig erzielbaren Meßgenauigkeiten für Intensitäten und Phasen besitzen die Identitäten etwa für  $d \lesssim \lambda/100$  Gültigkeit. Da die optischen Anomalien dünner Metallschichten etwa schon bei viermal so großen Schichtdicken einsetzen, sind für ihre Untersuchung die Näherungen (10) und (11) zu grob. Es wurde daher auf verschiedene Weisen versucht, die Betrachtungen durch Berücksichtigung von in  $\eta$  quadratischen und höheren Gliedern zu verfeinern.

Nimmt man bei den Gleichungen für die *Intensitäten* Glieder mit  $\eta^2$  noch mit, dann zeigt sich, daß man aus den drei Intensitätsmessungen den Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten (bis auf eine Zweideutigkeit) bestimmen kann, aber nur wenn die Schichtdicke bekannt ist (5, 10). Die Ursache dafür, daß die Schichtdicke nicht ermittelt werden kann, liegt darin, daß auch bei dieser verbesserten Näherung eine Intensitätsidentität besteht (10, 14):

$$\frac{1 - I_d - I_r}{1 - I_d - I_r} = \frac{n_3}{n_1} \quad (15)$$

Die gröberen Identitäten (12) und (13) sind in dieser enthalten (14).

Alle drei Schichtparameter können aus Intensitätsmessungen allein nur dann bestimmt werden, wenn mindestens Glieder mit  $\eta^3$  noch berücksichtigt werden (15). In diesem Falle bestehen aber kaum noch Unterschiede gegenüber den strengen Formeln und an die Meßgenauigkeit werden bei dünnen Schichten kaum zu erfüllende Forderungen gestellt.

Leitet man auch für die *Phasen* bessere Näherungen als sie die Gleichungen (11) darstellen ab, indem man Glieder mit  $\eta^2$  mitnimmt, dann läßt sich nicht so wie bei den Intensitäten eine Identität angeben. Bei Berücksichtigung von Gliedern mit  $\eta^2$  muß es daher bei Kombination von Intensitäts- und Phasensmessungen möglich sein, die drei Unbekannten  $n_2$ ,  $k$  und  $d$  einzeln zu bestimmen. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Von SCHOPPER (6) wurde ein Verfahren angegeben, bei dem die Näherungen an den komplexen Gleichungen (1) bis (3) ausgeführt werden. Die Auswertung wird dann verhältnismäßig einfach, da Glieder mit  $\eta$  explizit gar nicht auftreten.  $\eta$  kommt jedoch im Nenner von Brüchen vor, so daß man bei konsequenter Entwicklung nach  $\eta$  auch höhere Potenzen erhält. Es müssen die Intensitäten und Phasen bei Reflexion von der Luft- und Glasseite und bei Durchgang gemessen werden. Die Auswertung wird in folgender Weise vorgenommen (Abb. 2): Die jeweils zusammengehörende Intensität und Phase bestimmt in einem Koordinatensystem, an dessen Abszisse  $k^2 - n_2^2$  und dessen Ordinate  $n_2 k$  aufgetragen

wird, eine Gerade. Die Messungen bei Reflexion von der Luft- und Glasseite her und bei Durchgang liefern daher drei Geraden, aus deren gemeinsamen Schnittpunkt die optischen Konstanten gefunden werden können. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, daß in anschaulicher Weise übersehen werden kann, wie stark sich die Meßfehler bei einer bestimmten Schicht auf das Resultat auswirken. Eine Kontrollmöglichkeit besteht darin, daß zu verlangen ist, daß sich alle drei Geraden in einem Punkt schneiden. Hat man die optischen Konstanten gefunden, dann kann die Schichtdicke aus sechs von einander unabhängigen Gleichungen berechnet werden.

Abb. 2 zeigt ein charakteristisches Beispiel für eine Goldschicht. Die drei Geraden schneiden sich unter verhältnismäßig spitzen Winkeln. Dies hat seinen Grund darin, daß die Gleichungen (12) bis (14) in grober Näherung gelten. Es scheint daher sinnvoll, bei dünnsten Schichten die optischen Konstanten nicht getrennt zu bestimmen, sondern die Kombinationen  $n_2 k d$  und  $(k^2 - n_2^2 + 1) d$  (vgl. Abschn. 6).

Im Abschnitt 2 wurde schon auseinandergesetzt, daß Betrachtungen, die sich mit Intensitäten oder Phasen allein befassen, notwendigerweise kompliziert werden, da die naturgemäßen Größen die komplexen Amplituden sind, die aus einer Intensitäts- und einer Phasengröße zusammengesetzt sind. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die Identitäten (12) bis (14) noch nicht die einfachste Form besitzen, da in ihnen Intensitäten und Phasen getrennt auftreten. Die endgültige Form dürften daher die neuerdings von v. FRAGSTEIN<sup>1)</sup> aufgestellten kombinierten Intensitäts-Phasenidentitäten besitzen. Bei der Ableitung dieser Identitäten wendete v. FRAGSTEIN Methoden der elektrischen Vierpoltheorie an, wodurch der physikalische Sachverhalt besonders klar hervortritt.

Um die Identitäten zu erhalten, geht man am besten vom Grenzfall verschwindender Schichtdicke aus, d. h. für den Fall, daß zwei nichtabsorbierende Medien unmittelbar aneinander grenzen. Fällt eine Lichtwelle auf eine solche Grenzfläche, dann gelten bekanntlich für die elektrische und magnetische Feldstärke Stetigkeitsbedingungen. Es ist zu fordern, daß die Absolutbeträge konstant bleiben und die Phase sich um 0 oder  $\pi$  ändert. Es liegt nun die Vermutung nahe, daß diese Forderungen nicht nur bei zwei aneinanderstoßenden nichtabsorbierenden Medien erfüllt sein müssen,

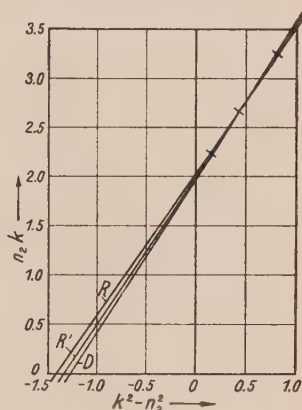


Abb. 2: Die Bestimmung von  $n_2 k$  und  $k^2 - n_2^2$  an einer Goldschicht (6). Jede Gerade wird erhalten aus einer Intensitätsmessung und einer Messung der absoluten Phase, und zwar: *R*-Gerade aus Beobachtung bei Reflexion von der Seite der Unterlage her, *R'*-Gerade aus Beobachtung bei Reflexion von der Luftseite her und *D*-Gerade aus Beobachtung bei Durchgang. Die Unsicherheit in der Lage des Schnittpunktes ist durch Querstriche angedeutet.

<sup>1)</sup> Noch nicht veröffentlicht. Herrn Prof. v. FRAGSTEIN möchte ich dafür danken, daß er mir das Manuskript schon vor der Veröffentlichung zur Verfügung stellte.

sondern daß sie in etwas modifizierter Form auch dann noch bestehen bleiben, wenn die beiden nichtabsorbierenden Medien durch eine dünne absorbierende Schicht getrennt sind. v. FRAGSTEIN konnte nun zeigen, daß man die beiden Identitäten (12) und (13) aus den zwei Forderungen ableiten kann, daß der Betrag der elektrischen Feldstärke konstant bleibt und die Phase sich um 0 oder  $\pi$  ändert. Die entsprechenden Forderungen für die magnetische Feldstärke sind jetzt nicht mehr erfüllt. Läßt man auch noch die Annahme, daß sich die Phase um 0 oder  $\pi$  ändert, fallen, dann kann allein aus der Konstanz des Betrages von  $\mathcal{E}$  die Identität (15) gewonnen werden. Es wird daher auch aus diesem Grunde verständlich, daß die Identität (15) noch bei Schichtdicken gültig bleibt, bei denen (12) und (13) schon versagen.

Die genauere Untersuchung zeigt, daß während des Durchganges des Lichtes durch die Metallschicht (in der betrachteten Näherung) der Betrag der elektrischen Feldstärke unverändert bleibt und die Phase um den kleinen Winkel  $n_3\eta$  (bzw.  $n_1\eta$  je nach der Lichteinfallrichtung) verschoben wird. Daraus lassen sich, wie v. FRAGSTEIN zeigte, folgende Intensitäts-Phasenbeziehungen ableiten:

$$1 + 2 \sqrt{I_r} \cos \varepsilon_r + I_r = \frac{n_1}{n_3} I_d \quad (16)$$

$$1 + 2 \sqrt{I_{r'}} \cos \psi_{r'} + I_{r'} = \frac{n_3}{n_1} I_d \quad (17)$$

$$\frac{\sin(\psi_d + n_3\eta)}{\sin(\varepsilon_r - \psi_d - n_3\eta)} = \sqrt{I_r} \quad (18)$$

$$\frac{\sin(\psi_d + n_1\eta)}{\sin(\psi_{r'} - \psi_d - n_1\eta)} = \sqrt{I_{r'}}. \quad (19)$$

Setzt man  $\varepsilon_r$  und  $\psi_{r'} = 0$  bzw.  $\pi$ , dann gehen die Gleichungen (16) und (17) in die Identitäten (12) und (13) über. Die Beziehungen (18) und (19) treten an die Stelle der Phasenidentität (14).

Die Phasenänderungen  $\psi_{r'}$  und  $\psi_d$  hängen mit den beobachtbaren Phasenänderungen  $\varepsilon_{r'}$  und  $\varepsilon_d$  gemäß den Gleichungen (6) und (7) zusammen. Führt man die beobachtbaren Größen ein, dann gehen (18) und (19) über in

$$\frac{\sin \varepsilon_d}{\sin(\varepsilon_r - \varepsilon_d)} = \sqrt{I_{r'}} \quad (20)$$

$$\frac{\sin[\varepsilon_d + (n_1 - n_3)\eta]}{\sin[\varepsilon_{r'} - \varepsilon_d - (n_1 + n_3)\eta]} = \sqrt{I_{r'}} \quad (21)$$

Prinzipiell ist es nun möglich, mit Hilfe der Gleichungen (16), (17), (20) und (21) die Phasenänderungen aus den Intensitätsgrößen zu berechnen. Es scheint daher, als ob Phasenmessungen bei solchen Schichtdicken, bei denen diese Identitäten gelten, nicht mehr notwendig wären. Da jedoch  $I_r$  und  $I_{r'}$  klein sind und die Phasenänderungen nahe bei 0 bzw.  $\pi$  liegen und außerdem in den Gleichungen (16) und (17) im Cosinus stehen, müßten an die Meßgenauigkeit der Intensitäten praktisch kaum zu erfüllende Anforderungen gestellt werden. Dies wird an einem bei Goldschichten vorkommenden

Beispiel ersichtlich (6): Es wurde gemessen  $I_d = 79,5\%$  und  $I_r = 0,5\%$ . Mit einem Meßfehler von etwa  $\pm 0,5\%$  sind nach Gleichung (16) Werte für  $\varepsilon_r$  etwa zwischen  $0^\circ$  und  $40^\circ$  möglich. Die Phasenmessung ergab  $\varepsilon_r = 7,5^\circ$ . Darüber hinaus bleibt ohne Phasenmessung das Vorzeichen der Wurzeln unbestimmt, so daß eine Zweideutigkeit auftritt. Um die optischen Konstanten in eindeutiger Weise zu bestimmen, ist es daher notwendig und auch am zweckmäßigsten, Intensitäts- und Phasenmessungen zu kombinieren. Die Schichtdicke kann dann in einfacher Weise mit Hilfe der Gleichung (21) gewonnen werden. Ist sie bekannt, dann lassen sich die optischen Konstanten z. B. mit Hilfe der Näherungsformeln von WOLTER (14) und SOMMER (10) berechnen.

Mit Hilfe der eben beschriebenen Verfahren ist die Bestimmung aller drei Unbekannten  $n_2$ ,  $k$  und  $d$  zwar möglich, der Einfluß von Meßfehlern auf das Resultat ist aber groß. Dies ist leicht verständlich: Bei kleinsten Schichtdicken können die drei Schichtparameter nicht einzeln ermittelt werden wegen der Gültigkeit der Identitäten (12) bis (14). Geht man zu etwas größeren Schichtdicken, dann verlieren die Identitäten nicht plötzlich ihre Gültigkeit, sondern die Abweichungen werden allmählich immer größer. Dadurch wird bewirkt, daß die Unmöglichkeit,  $n_2$ ,  $k$  und  $d$  getrennt zu bestimmen, nach und nach mit zunehmender Schichtdicke übergeht in die Möglichkeit, die drei Größen einzeln, aber mit großen Unsicherheiten zu ermitteln. Es ist daher weitgehend Ansichtssache, ob es zweckmäßiger ist, ungenaue optische Konstanten und Schichtdicken oder die genaueren Kombinationen  $\eta n_2 k$  und  $\eta (n_2^2 - n_2^2 + k^2)$  anzugeben.

Zum Schluß sollen die Verhältnisse in den verschiedenen Schichtdickenbereichen nochmals übersichtlich zusammengefaßt werden:

a) Dünne Schichten: Glieder mit  $(n_2 \eta)^2$  können vernachlässigt werden. Es gelten die Identitäten (12) bis (14). Nur die Bestimmung der Kombinationen  $\eta n_2 k$  und  $\eta (n_2^2 - n_2^2 + k^2)$  ist möglich. Die optischen Konstanten und die Schichtdicke können nicht getrennt ermittelt werden. Bei den zur Zeit erreichbaren Meßgenauigkeiten für Intensitäten (etwa  $0,5\%$  der einfallenden Lichtintensität) und Phasen (etwa  $1^\circ$ ) trifft dies etwa für Schichtdicken zwischen  $0$  und  $5 \text{ m}\mu$  zu.

b) Dünne Schichten: Der Einfluß von Gliedern mit  $(n_2 \eta)^2$  liegt außerhalb der Meßfehler. Es gelten die Identitäten (16) bis (19). Die optischen Konstanten und die Schichtdicke können in eindeutiger Weise einzeln bestimmt werden, aber nur dann, wenn Intensitäts- und Phasenmessungen kombiniert werden. Da die in a) gültigen Identitäten wenigstens noch in grober Näherung erfüllt sind, wirken sich Meßfehler auf die Ergebnisse stark aus. Der hier in Frage kommende Dickenbereich erstreckt sich etwa von  $5 \text{ m}\mu$  bis  $15 \text{ m}\mu$ .

c) Mitteldicke Schichten: Auch höhere Potenzen von  $(n_2 \eta)$  müssen berücksichtigt werden, d. h. es ist am zweckmäßigsten, die strengen Lösungen der MAXWELLSchen Gleichungen zu verwenden. Dieser Fall wurde in Abschnitt 2 ausführlich behandelt.

d) Dicke Schichten: Die Vielfachreflexionen im Innern der Metallschicht können vernachlässigt werden. Dies ist im allgemeinen bei Schichtdicken über  $50 \text{ m}\mu$  erfüllt (16). Dieser Fall interessiert im Rahmen dieses Berichtes nicht.

Alle in diesem Abschnitt angegebenen Überlegungen beziehen sich auf senkrechten Lichteinfall. Sie gelten in ähnlicher Weise auch für schräge Inzidenz (12). Dann sind jedoch die Brechungsindizes  $n_i$  zu ersetzen durch  $n_i c_i$  (⊥ senkrecht zur Einfallsebene) oder  $n_i/c_i$  (⊥ parallel zur Einfallsebene).  $c_i$  ist dabei der Cosinus des Brechungswinkels im Medium mit dem Brechungsindex  $n_i$ .

#### 4. Meßmethoden und Herstellung der Schichten

In diesem Abschnitt werden die Herstellung der Schichten, die Meßverfahren für die Intensitäten und die absoluten Phasen und ferner die Dickenbestimmung besprochen. Dabei sollen nur kurz die verschiedenen Möglichkeiten angedeutet werden, ohne daß auf Einzelheiten eingegangen wird.

Die *Herstellung* dünner Metallschichten erfolgt fast ausschließlich nach zwei Verfahren. Früher wurde im großen Umfang die Kathodenzerstäubung benutzt, während man neuerdings immer mehr zur Verdampfung im Hochvakuum übergeht, da hierbei die Herstellungsbedingungen besser definiert sind. Das Metall wird meist von Wolframbändchen oder -schiffchen verdampft, die elektrisch geheizt werden. Der Gasdruck während des Verdampfens muß besser als  $10^{-4}$  Torr sein, da andernfalls die Eigenschaften der Schichten stark vom Gasdruck abhängen (17, 18, 19). Besondere Sorgfalt erfordert die Reinigung der zu bedampfenden Unterlage. Im allgemeinen wird die Unterlage zunächst mit Säuren oder Laugen und destilliertem Wasser gewaschen. Die endgültige Reinigung erfolgt durch Ionenbombardement mit Hilfe einer Gasentladung oder durch Ausheizen im Hochvakuum. Die Messung des *Reflexionsvermögens* und der *Durchlässigkeit* wird meist mit Photozellen oder Thermosäulen, neuerdings auch mit Photovervielfachern ausgeführt. Als Nachweisgerät dienen empfindliche Galvanometer oder Gleichspannungsverstärker mit Zeigerinstrumenten.

Zur Bestimmung der „absoluten“ *Phasenänderungen* an absorbierenden Medien gab es lange Zeit keine Verfahren, die auch nur eine einigermaßen ausreichende Meßgenauigkeit lieferten. Dabei wurde ihre Bedeutung schon im vorigen Jahrhundert erkannt, da sie in den unmittelbaren Lösungen der MAXWELLSchen Gleichungen auftreten [vgl. Gl. (1) bis (3)]. Die Hauptschwierigkeit bei ihrer Messung bestand darin, daß zwei Lichtbündel zur Interferenz gebracht werden müssen, von denen das eine am Metall, das andere an der Glasunterlage reflektiert wird (Abb. 1a—c). Das am Metall reflektierte Bündel besitzt eine viel größere Amplitude als das am Glas reflektierte Vergleichsbündel. Umgekehrt ist beim Durchgang das durch das Metall gelaufene Bündel geschwächt. Bei der Überlagerung von zwei Bündeln mit ungleicher Amplitude entstehen sehr verwaschene Interferenzstreifen, deren Verschiebung nicht in zuverlässiger Weise gemessen werden kann. Eine Abhilfe wurde durch den von FLEISCHMANN (20) angegebenen Amplitudenausgleich geschaffen. Dabei können durch polarisationsoptische Mittel die Amplituden der interferierenden Bündel gleichgemacht werden, ohne daß dabei die Phasen gestört werden. Außerdem wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt, bei denen die Phasenänderungen nicht durch eine Streifenverschiebung, sondern durch Intensitätsvergleich (Halbschattenmethoden)

gemessen werden. Dadurch konnte eine erhebliche Steigerung der Meßgenauigkeit erzielt werden (21).

Weiterhin gelang es, die Phasenkontrastabbildung zur Phasenmessung auszunutzen (22). Auch die bei der Schichtdickenbestimmung zu besprechenden Verfahren können zur Phasenmessung benutzt werden. Die Messung oder Auswertung ist dabei aber meist recht umständlich.

Der Begriff *Schichtdicke* hat bei dünnen Schichten zunächst keinen eindeutigen Sinn, da die Schichten meist porös und ihre Oberflächen rauh sind. Die „Wägungsdicke“ erhält man aus der Masse und der Fläche der Schicht unter Benutzung der Dichte des kompakten Metalles. Wird dagegen die Schichtdicke mit Hilfe optischer Methoden bestimmt, dann wird die einfallende Lichtwelle schon durch die im Mittel höchsten Erhebungen der Schicht über der Unterlage beeinflusst. Man erhält daher eine „optisch wirksame Schichtdicke“. Bei porösen Schichten ist die Wägungsdicke kleiner als die optisch wirksame Schichtdicke. Das Verhältnis Wägungsdicke/optisch wirksame Dicke nennt man Füllfaktor  $q$ . Grobe Fehler können entstehen, wenn man bei der Bestimmung der optischen Konstanten die optisch wirksame Schichtdicke ersetzt durch die Wägungsdicke (vgl. Abschn. 2).

Zur Bestimmung der optisch wirksamen Schichtdicke wurden eine Reihe von Verfahren entwickelt, die die Kenntnis der optischen Konstanten der Schichten nicht voraussetzen.

Ein häufig benutztes optisches Verfahren zur Dickenmessung wurde schon von WIENER (23) angegeben. Man kratzt von der Metallschicht einen Streifen ab und deckt eine Glasplatte darüber, so daß zwischen Metallschicht bzw. Glasunterlage und der Deckplatte ein keilförmiger Luftspalt entsteht. Bei geeigneter Beleuchtung entstehen sowohl in der Luftschicht zwischen Metall und Deckplatte, als auch zwischen schichtfreier Unterlage und Deckplatte Interferenzstreifen, die an der Metallkante gegeneinander verschoben sind. Diese Verschiebung ist der Dicke der Metallschicht proportional. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Streifenverschiebung auch durch den Phasensprung, den das Licht bei der Reflexion am Metall erleidet, bestimmt wird. Dieser Phasensprung kann nur in umständlicher Weise eliminiert werden. Außerdem sind die Interferenzstreifen verhältnismäßig verwaschen, da die Reflexionsamplituden am Glas und am Metall sehr unterschiedlich sind (23). Diese Nachteile werden vermieden, wenn man nach TOLANSKY (24) die reflektierenden Flächen mit Silber überzieht. Die Vielfachreflexionen im Luftspalt werden dadurch beträchtlich erhöht und man erhält sehr scharfe Interferenzstreifen. Da das Licht nur am Silber reflektiert wird, heben sich die unbekannten Phasensprünge heraus. Leider zeigte sich, daß auch dieses Verfahren nicht frei von systematischen Fehlern ist. Bestimmt man die Schichtdicke an verschiedenen Teilen ein und derselben Schicht, indem man verschiedene Metalle überdampft, dann erhält man Abweichungen in der Schichtdicke bis zu 25% (25). Dies rührt offenbar daher, daß die Metallschichten porös sind und beim Überdampfen die Löcher je nach dem verwendeten Metall mehr oder weniger aufgefüllt werden. Wegen des Überdampfens mit einem zweiten Metall kann außerdem die Schicht nicht mehr wie vor der Dickenmessung weiterverwendet werden.

Anstatt die Stufenhöhe der teilweise entfernten Metallschichten mit Hilfe der Interferenzen an einer keilförmigen Luftschicht zu messen, kann dies auch dadurch geschehen, daß man die Metallstufe auf eine Platte eines Fabry-Perot-Interferometers bringt (26). Dabei gelten jedoch ähnliche Einwände wie beim Verfahren nach TOLANSKY (27).

Eine kritische Untersuchung der sonst noch bekannten optischen Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke dünner Metallschichten ohne Kenntnis der optischen Konstanten zeigt, daß alle Methoden mit systematischen Fehlern behaftet sind. Eine zuverlässige Schichtdickenbestimmung ist daher in dem Dickenbereich, in dem die Anomalien auftreten, nur mit den in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Verfahren möglich, bei denen gleichzeitig die optischen Konstanten und die Schichtdicke ermittelt werden.

Von den nichtoptischen Methoden zur Schichtdickenbestimmung soll hier nur die Röntgenstrahl-Interferenzmethode von KIESSIG (28) erwähnt werden, da sie sich durch ihre Verlässlichkeit auszeichnet. Läßt man Röntgenstrahlen etwa unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion auf die Schicht fallen, dann entsteht eine Interferenzerscheinung, aus der die Schichtdicke bestimmt werden kann.

## 5. Die experimentellen Ergebnisse

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über die Resultate der Messungen gegeben werden. Ihre Deutung und die Folgerungen, die sich daraus für den Aufbau der Schichten ergeben, werden im nächsten Abschnitt eingehend behandelt.

Bisher liegen leider nur wenige Messungen vor, die den im Abschnitt 2 gestellten Forderungen (optische Schichtdickenbestimmung, Vermeidung des Einflusses von Anisotropien) genügen. Sie erstrecken sich alle auf die *Dickenabhängigkeit* der Anomalien. In den Abb. 3 bis 6 sind die Messungen verschiedener Autoren an Gold und Silberschichten dargestellt, und zwar jeweils für eine Wellenlänge im sichtbaren und eine im ultravioletten Spektralbereich. Die Bestimmung von  $n$ ,  $k$  und  $d$  erfolgte mit den im Abschnitt 2 und 3 beschriebenen Methoden. Für die Messungen mit sichtbarem Licht zeigen die optischen Konstanten auffällige Anomalien. Der Brechungsindex  $n$  steigt mit abnehmender Schichtdicke an, während der Absorptionskoeffizient  $k$  abfällt. Diese Anomalien sind gekoppelt mit einer Abnahme des Füllfaktors  $q$  (Metallvolumen/Schichtvolumen), den man als Verhältnis von Wägungsdicke zu optisch wirksamer Schichtdicke bestimmen kann. Die Dicke, bei der die Auflockerung der Schichten beginnt, hängt im allgemeinen von den Herstellungsbedingungen ab. Um so bemerkenswerter ist es, daß an den durch Verdampfung und Kathodenzerstäubung hergestellten Goldschichten übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden.

Im Ultravioletten sind die Anomalien nur noch andeutungsweise vorhanden, obwohl auch hier in Übereinstimmung mit den Messungen im Sichtbaren  $q < 1$  gefunden wird. Dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt verständiglich werden.

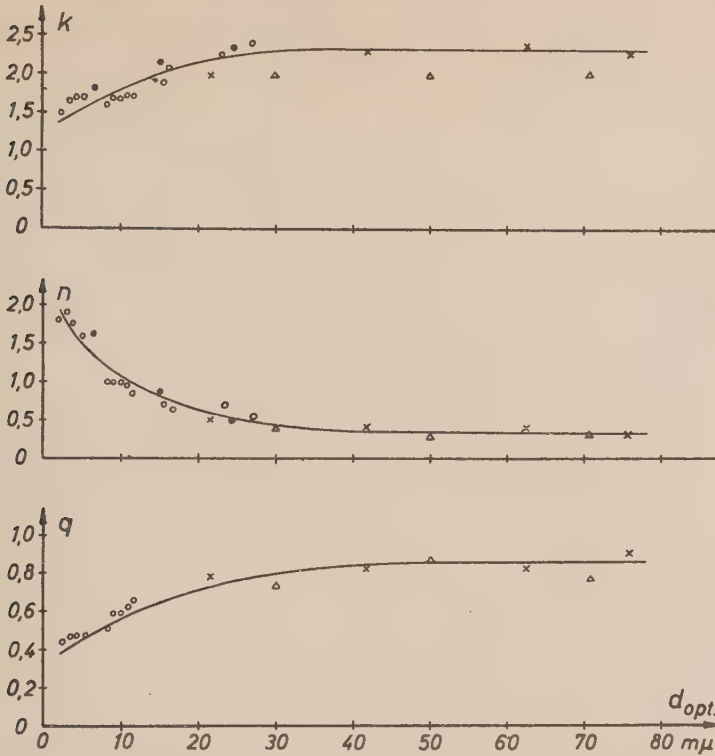


Abb. 3: Die optischen Konstanten und der Füllfaktor von Goldschichten in Abhängigkeit von der optisch bestimmten Schichtdicke für die Wellenlänge  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  nach den Messungen von: o SCHOPPER (5) (aufgedampfte Schichten),  $\times$  MALÉ (1) (aufgedampfte Schichten), ● GOOS (5) (Kathodenzerstäubung), Auswertung von SCHOPPER (5),  $\Delta$  GOOS (5), Auswertung von MALÉ (1).

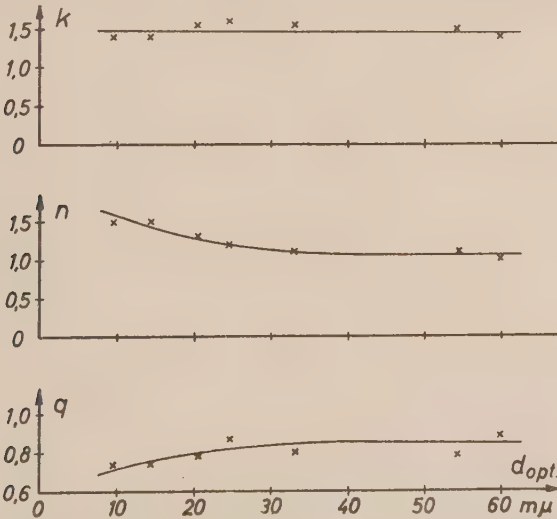


Abb. 4: Die optischen Konstanten und der Füllfaktor von Goldschichten für die Wellenlänge  $\lambda = 265 \text{ m}\mu$ . Messungen von GOOS (5), Auswertung von MALÉ (1).

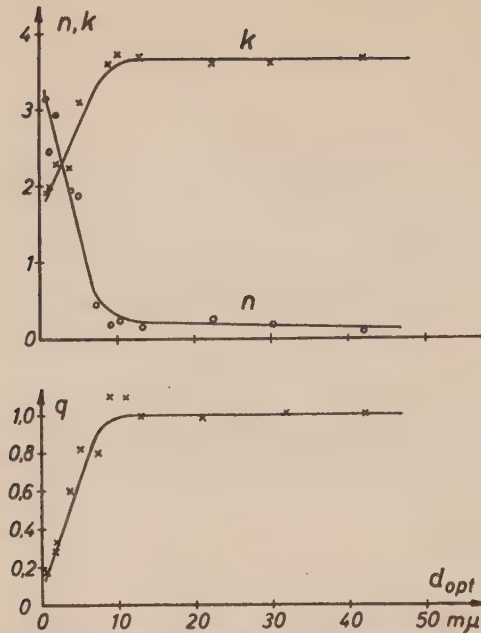


Abb. 5: Die optischen Konstanten und der Füllfaktor von Silberschichten für die Wellenlänge  $\lambda = 590 \text{ m}\mu$ . Messungen von ISHIGURO (29).

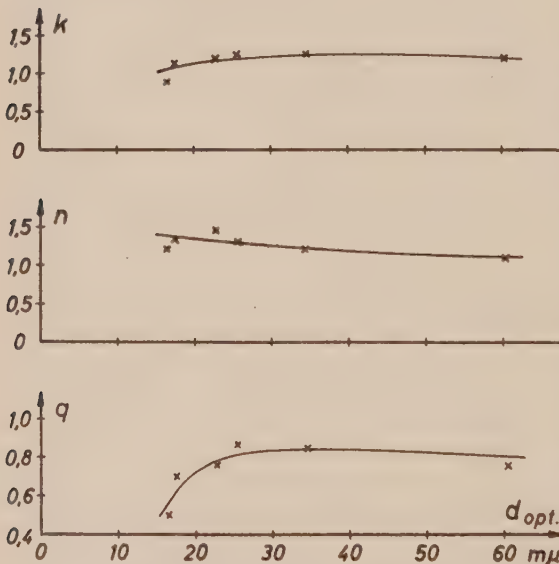


Abb. 6: Die optischen Konstanten und der Füllfaktor von Silberschichten für die Wellenlänge  $\lambda = 265 \text{ m}\mu$ . Messungen von GOOS (4), Auswertung von MALÉ (1).

Die verhältnismäßig große Streuung der Punkte für  $n$ ,  $k$  und  $q$  in den Figuren ist, wie in Abschnitt 3 gezeigt wurde, aus prinzipiellen Gründen unvermeidbar. Die Unsicherheit beträgt etwa 10 bis 20%.

Außer den hier angegebenen Messungen, bei denen die Schichtdicke optisch bestimmt wurde und die daher frei von systematischen Fehlern sind, liegt eine große Zahl von Messungen vor, bei denen die Wägungsdicke als Schichtdicke schlechthin genommen wird. Obwohl dadurch erhebliche Fehler entstehen können (vgl. Tab. 1), sind die auf diese Weise erhaltenen Werte wenigstens in qualitativer Übereinstimmung mit den hier angegebenen Messungen. Fast durchweg wird mit abnehmender Schichtdicke ein Anstieg von  $n$  und ein Abfall von  $k$  gefunden.

Die Wellenlängenabhängigkeit bei konstanter Schichtdicke und die Abhängigkeit der Anomalien von der Herstellungstemperatur der Schichten wurde bisher nicht mit einwandfreien Methoden untersucht. Doch sind sicher auch hierbei die mit Hilfe der Wägungsdicke ermittelten optischen Konstanten wenigstens qualitativ richtig, so daß sich interessante Aufschlüsse über den Aufbau der Schichten daraus ableiten lassen (vgl. Abschn. 6).

Die Wellenlängenabhängigkeit kann am besten aus den Messungen von GOOS (5), entnommen

werden, die sich vom Ultraroten bis ins Ultraviolette erstrecken. In Abb. 7 ist für einige Schichtdicken der Verlauf der Größen  $2nk$  und  $n^2 - k^2 - 1$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Zum Vergleich sind die theoretischen Kurven für einen gedämpften Oszillator eingezeichnet. Man sieht, daß eine Ähnlichkeit zwischen den gemessenen und berechneten Kurven besteht, mit dem Unterschied, daß die gemessenen Kurven stark verbreitert sind. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von KRAUTKRÄMER (30) gefunden. Auch dieses Verhalten wird im nächsten Abschnitt gedeutet werden.

Von KRAUTKRÄMER (30) wurde der Verlauf der Anomalien bei verschiedenen Temperaturen der Unterlage bei der Herstellung der Schichten untersucht. In Abb. 8 sind  $n$  und  $k$  von Goldschichten als Funktion der Schichtdicke dargestellt, und zwar für die Trägertemperaturen 20°, 100° und 200° C. Bei steigender

Herstellungstemperatur verschieben sich die Anomalien zu größeren Schichtdicken. Ähnliche Ergebnisse fand dieser Verfasser auch für Silberschichten. Auch die Eigenschaften von Schichten, die auf gekühlte Unterlagen aufgedampft wurden, sind mehrfach untersucht worden (30a).

Die Eigenschaften der Schichten hängen außer von der Auffängertemperatur auch von der Aufdampfgeschwindigkeit (31, 37, 58) und der Bekernung der

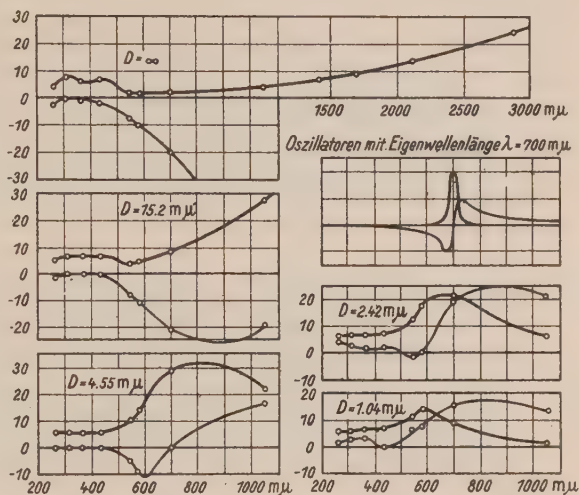


Abb. 7: Die optischen Konstanten verschiedener Goldschichten mit der Dicke  $D$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge ( $\lambda$ ). Starke Kurven  $2nk$ , dünne Kurven  $n^2 - k^2 - 1$ . Zum Vergleich die optischen Konstanten eines Oszillators mit der Eigenwellenlänge  $\lambda = 700 m\mu$ .

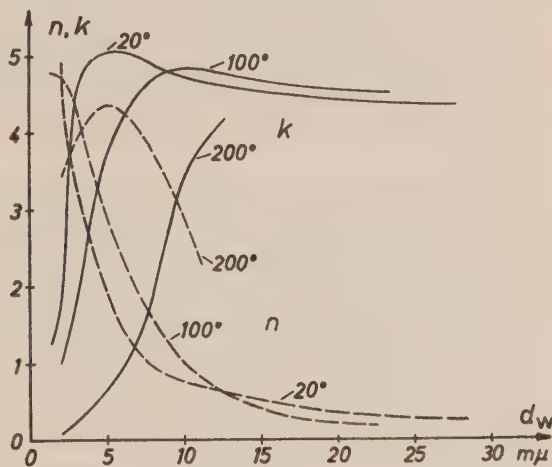


Abb. 8:  $n$  und  $k$  von Goldschichten in Abhängigkeit von der Wägschichtdicke  $d_w$  für die Herstellungstemperaturen von 20°, 100° und 200° C (30). ( $n$  gestrichelt,  $k$  ausgezogen.)

Unterlage (58, 59) ab. Die sich daraus ergebenden Folgerungen für die Entstehung der Schichten werden in Abschnitt 8 besprochen.

Außer den bisher angeführten Untersuchungen gibt es eine Reihe von Arbeiten, in denen die Veränderungen der optischen Eigenschaften der Schichten im Laufe der Zeit (Alterung) (32) untersucht werden. Es ist zur Zeit schwierig, diese Messungen systematisch zu ordnen. Sie sind auch weniger dazu geeignet, die Frage nach dem grundsätzlichen Aufbau der Schichten zu klären, sondern dürften eher interessante Schlüsse über den Einfluß äußerer Störungen (Restgase beim Aufdampfen, adsorbierte Gas- und Dampfhäute, chemische Veränderungen u. ä.) ermöglichen. Da dies jedoch über den Rahmen dieses Berichtes hinausführen würde, sollen diese Messungen nicht weiter besprochen werden.

## 6. Deutung der optischen Anomalien und Folgerungen für den Aufbau der Schichten

Durch die optischen Konstanten eines Metalles wird das Verhalten der Elektronen im Metallgitter unter Einwirkung einer äußeren elektromagnetischen Welle charakterisiert. Die Änderung der optischen Konstanten dünner Metallschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke scheint daher darauf hinzuweisen, daß sich bei abnehmender Dicke die Gittereigenschaften ändern.

Es wurde daher von einigen Autoren die Existenz einer „amorphen“ Modifikation der Metalle in Form dünner Schichten postuliert, die die Ursache für die Anomalien sein sollte (33). Eine so folgenschwere Aussage scheint jedoch nur dann gerechtfertigt, wenn sich die Meßergebnisse nicht auf einfachere Weise verstehen lassen. Wie im folgenden gezeigt wird, lassen sich in der Tat die optischen Anomalien ohne Annahme einer zweiten Modifikation erklären, und im nächsten Abschnitt wird angedeutet, daß auch Leitfähigkeitsmessungen und Elektronenbeugungsversuche nicht für ihre Existenz sprechen.

Ein zweiter Deutungsversuch (34) geht davon aus, daß zwar das Metallgitter auch bei dünnen Schichten unverändert bleibt, daß jedoch die Bewegung der freien Elektronen behindert wird, wenn die *Schichtdicke* von der Größenordnung der *freien Weglänge* der Elektronen im Metall ist. Mit Hilfe dieser Vorstellung gelang es, den Verlauf von  $n$  und  $k$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke qualitativ zu erklären (34, 46). Insbesondere wird verständlich, daß sich die Anomalien im langwelligen Teil des sichtbaren Spektrums stärker auswirken, da dort im allgemeinen der Einfluß der freien Elektronen überwiegt. Im Ultraviolett dagegen tragen zu den optischen Konstanten im wesentlichen nur die gebundenen Elektronen bei, für die die kleine Schichtdicke praktisch keine Behinderung darstellt. Mit Hilfe dieser Theorie ist es jedoch nicht möglich, die Abnahme der mittleren Dichte der Schicht und den offenbaren Zusammenhang zwischen dieser Auflockerung und den optischen Anomalien (vgl. Abb. 3 bis 6) zu erklären.

Bei den beiden bisher genannten Deutungsversuchen wird die Schicht als homogen mit planparallelen Begrenzungsflächen vorausgesetzt. Dieselbe Annahme wurde bei der Ableitung der Formeln gemacht, die den Zusammen-

hang zwischen den Meßgrößen und den Schichtparametern liefern. Eine Änderung der optischen Konstanten kann also auch dahingehend gedeutet werden, daß diese Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind. Es liegt nahe zu vermuten, daß die Schichten eine „körnige“ Struktur besitzen, d. h. entweder

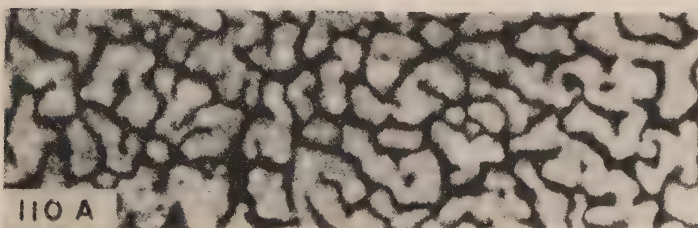
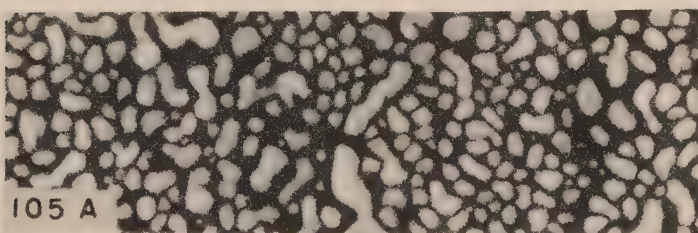
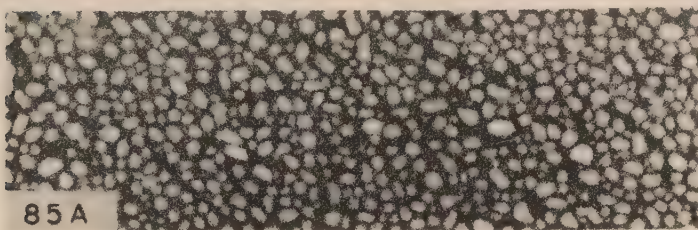
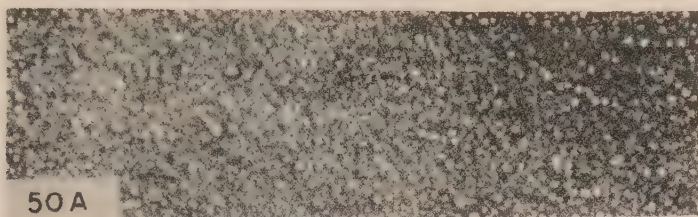


Abb. 9: Elektronenmikroskopaufnahmen von Silberschichten verschiedener Dicke (Dickenangabe in Angströmeinheiten) (37).

von Rissen durchzogen sind oder aus einzelnen voneinander getrennten Tröpfchen bestehen, die unverändert das normale Metallgitter besitzen. Eine direkte Bestätigung für die körnige Struktur der Schichten brachten in neuester Zeit Elektronenmikroskopaufnahmen, bei denen es gelang, die einzelnen Kristallite aufzulösen (Abb. 9) (37, 47, 58, 60). Die Bildung von Tröpfchen kommt dadurch zustande, daß die Atome bei der Herstellung der

Schichten nicht an der Stelle liegen bleiben, auf die sie auftreffen, sondern auf der Glasunterlage herumwandern und sich schließlich während des Aufdampfens an Kristallisationskeime anlagern. Die Beweglichkeit der Metallatome auf der Unterlage ist seit langem bekannt (35) und wurde neuerdings in eindrucksvoller Weise bestätigt (36).

Es ist nun die Frage zu klären, ob aus der körnigen Struktur der Schichten die optischen Anomalien erklärt werden können. Unter der Voraussetzung, daß die Schichten homogen und planparallel sind<sup>1)</sup>, lassen sich aus den Meßgrößen effektive optische Konstanten und die optisch wirksame Schichtdicke berechnen. Um einen Zusammenhang zwischen den effektiven optischen Konstanten und dem Aufbau der Schichten gewinnen zu können, müssen spezielle Annahmen über die räumliche Verteilung der Tröpfchen und ihre Form gemacht werden. Bei den ersten Versuchen in dieser Richtung wurde die bekannte *Theorie kolloidaler Metallösungen* auf dünne Metallschichten übertragen, d. h. es wurde angenommen, daß die Metalltröpfchen räumlich verteilt sind, daß sie Kugelform und die optischen Konstanten des massiven Metalles besitzen. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Tröpfchen ergibt sich die Gleichung (38)

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = q \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \quad (22)$$

$n = n - ik$  bedeutet den effektiven Brechungsindex der Schicht,  $n_\infty = n_\infty - ik_\infty$  den Brechungsindex des kompakten Metalles, und  $q$  ist der Füllfaktor (Metallvolumen/Schichtvolumen). Diese Gleichung besagt, daß die Refraktion der Schicht gleich der Refraktion des kompakten Metalles multipliziert mit dem Füllfaktor ist. Bemerkenswert ist, daß die Größe der einzelnen Tröpfchen keine Rolle spielt, sondern es kommt nur auf die Raumerfüllung mit Metall an.

Trennt man in Gleichung (22) Real- und Imaginärteil, dann erhält man die Größen  $nk$  und  $k^2 - n^2$  als Funktion von  $q$ ,  $n_\infty$  und  $k_\infty$ . Da früher eine Bestimmung des Füllfaktors nicht möglich war, konnte der Vergleich zwischen Theorie und Experiment nur in sehr qualitativer Weise vorgenommen werden. Durch Kombination von Intensitäts- und Phasenmessungen ist es jetzt möglich, die optisch wirksame Schichtdicke und unter Hinzunahme der Wägungsdicke  $q$  zu bestimmen (vgl. Abschn. 3), so daß ein unmittelbarer quantitativer Vergleich zwischen Experiment und Theorie ausgeführt werden kann.

In Abb. 10 sind die experimentellen und die unter Annahme von räumlich verteilten Kügelchen berechneten Kurven für Goldschichten für die Wellenlänge  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$  dargestellt (6). Obwohl die experimentellen Werte aus prinzipiellen Gründen mit einer großen Unsicherheit behaftet sind (vgl. Abschn. 3), ist doch ohne weiteres zu erkennen, daß keine quantitative

<sup>1)</sup> Es ist möglich, Lösungen der MAXWELLSchen Gleichungen auch für den Fall anzugeben, daß sich die optischen Konstanten der Schicht in ihrem Innern langsam ändern. Dies wurde jedoch bisher nur bei nichtabsorbierenden Schichten ausgeführt. Bei absorbierenden Schichten dürfte dieses Vorgehen zu Komplikationen führen und erscheint nicht notwendig.

Übereinstimmung vorhanden ist. Die Theorie sagt viel ausgeprägtere Anomalien voraus als sie experimentell gefunden werden. Man kann sich jedoch die experimentellen Kurven durch eine „Verschmierung“ aus den theoretischen entstanden denken. Ähnliche Ergebnisse, wie die hier für Gold angeführten, fanden SENNET und SCOTT (37) auch bei anderen Metallen.

Das Zustandekommen einer derartigen „Verschmierung“ könnte man sich nach WOLTER (39) dadurch erklären, daß der Füllfaktor, d. h. die mittlere Dichte der Schicht, sich von Ort zu Ort ändert. Dies dürfte sicher zutreffen, doch liegen diese Schwankungen der mittleren Dichte innerhalb von Gebieten, die klein gegen die Wellenlänge sind. Bei der Ausführung der Messungen wird durch die Lichtwelle über Flächen von der Größenordnung  $\lambda^2$  ( $\lambda$  = Lichtwellenlänge) gemittelt, so daß durch die Dichteschwankungen „im Kleinen“ keine Änderung gegen die früheren Betrachtungen eintritt. Eine Verschmierung der Kurven für  $nk$  und  $k^2 - n^2$  wäre nur dann zu erreichen, wenn Dichteschwankungen „im Großen“ vorhanden wären, d. h. in Räumen, deren Abmessungen mit der Lichtwellenlänge vergleichbar sind. Die Annahme derartiger Dichteschwankungen scheint jedoch sehr willkürlich. Insbesondere müßte sie sich durch vermehrtes Streulicht bemerkbar machen.

Ein zweiter Deutungsversuch geht von der Vorstellung aus, daß die Schichten aus flächenhaft verteilten, nichtkugelförmigen Teilchen bestehen. Eine Ab-

weichung von der Kugelform ist sicher zu erwarten, da die Tröpfchen auf der Unterlage aufliegen und nicht wie bei kolloidalen Lösungen frei im Raum schweben. Für die Rechnung ist es am zweckmäßigsten, ihre wahre Gestalt durch Rotationsellipsoide anzunähern. Die Größe der Ellipsoide spielt keine Rolle, solange sie klein gegen die Lichtwellenlänge sind. Dagegen geht in das Resultat ihre Form, gekennzeichnet durch das Achsenverhältnis, ein. Da offenbar nicht alle Tröpfchen die gleiche Form besitzen, erscheint die Annahme naheliegend, daß die Achsenverhältnisse um einen wahrscheinlichsten Wert statistisch verteilt sind. Wie im folgenden angedeutet wird, kann mit Hilfe dieser Vorstellung bei dünnsten Schichten eine quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt werden.

Die flächenhafte Verteilung der Ellipsoide läßt sich am einfachsten berücksichtigen, wenn man die Wirkung der Schicht auf die Lichtwelle durch eine flächenhafte Polarisierung ersetzt (40, 6). Zu diesem Vorgehen gelangt man

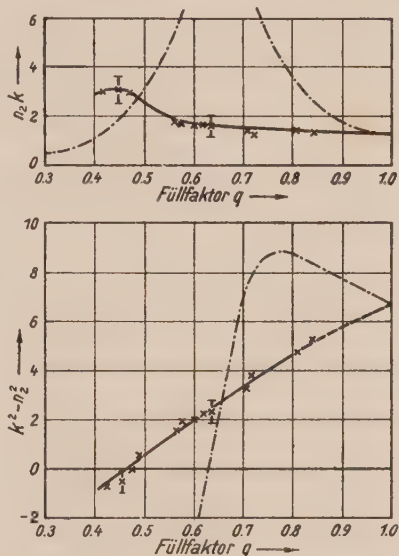


Abb. 10:  $n_2k$  und  $k^2 - n_2^2$  von Goldschichten als Funktion des Füllfaktors  $q$  für die Wellenlänge  $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ . Ausgezogene Kurven: experimentell gefundener Verlauf. Gestrichelte Kurven: unter der Annahme räumlich isotrop verteilter Kugeln berechnet (6).

zwangsläufig, wenn man in den Gleichungen für die Intensitäten und absoluten Phasen Glieder mit  $\eta^2$  vernachlässigt. Wie in Abschn. 3 gezeigt wurde, lassen sich dann die optischen Konstanten und die Schichtdicke nicht getrennt bestimmen, sondern nur die beiden Kombinationen  $(n^2 - k^2 - 1) d$  und  $2nk d$ . Diese hängen aber mit der gesamten von der Schicht hervorgerufenen dielektrischen Verschiebung direkt zusammen, denn es gilt

$$\mathfrak{P} V_s = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \mathfrak{E} V_s = [(n^2 - k^2 - 1) V_s - i 2nk V_s] \varepsilon_0 \mathfrak{E} \quad (23)$$

( $V_s$  = Schichtvolumen über der Flächeneinheit,  $\varepsilon = (n - ik)^2$ ). Bei dünnen Schichten ist es daher nicht sinnvoll, die optischen Konstanten und die Schichtdicke getrennt zu benutzen, um die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu prüfen. Es ist zweckmäßiger, unmittelbar den theoretischen und den experimentell bestimmten Real- bzw. Imaginärteil der Polarisierung zu vergleichen.

Die gesamte Polarisierung der Schicht ergibt sich als Summe der Polarisierungen  $\mathfrak{p}$  der einzelnen Tröpfchen. Für ein beliebig geformtes Gebilde gilt im allgemeinen

$$\mathfrak{p} = C V_k \varepsilon_0 \mathfrak{E}, \quad (24)$$

wobei  $V_k$  das Volumen des Gebildes und  $C$  eine von seiner Gestalt und seinen optischen Konstanten abhängige komplexe Größe ist. Sind je Flächeneinheit der Schicht  $N$  Tröpfchen vorhanden, dann gilt

$$N \mathfrak{p} = C N V_k \varepsilon_0 \mathfrak{E}.$$

Gleichsetzen von (23 und 25) liefert

$$d/d_w (n^2 - k^2 - 1) - i d/d_w \cdot 2nk = C. \quad (25)$$

Dabei wurde benutzt, daß  $V_s/N V_k = d/d_w$  ist, wobei  $d$  die optisch wirksame Schichtdicke und  $d_w$  die Wägungsdicke bedeuten.  $d n k$  läßt sich aus Intensitätsmessungen,  $d (n^2 - k^2 - 1)$  aus Phasenmessungen und  $d_w$  durch Wägung ermitteln. Die linke Seite der Gleichung (26) kann daher experimentell bestimmt werden. Dies wurde für Goldschichten ausgeführt (6). Aus Abb. 11 kann entnommen werden, daß für verschiedene Schichten  $C$  unterschiedliche Werte annimmt. Da  $C$  wesentlich von der Form der Tröpfchen abhängt, erhält man zunächst das qualitative, plausible Ergebnis, daß sich bei zunehmender Schichtdicke die Form der Tröpfchen ändert.

Um quantitative Aussagen gewinnen zu können, muß der Zusammenhang zwischen  $C$  und den Eigenschaften der Tröpfchen berechnet werden. Unter der Annahme von Rotationsellipsoiden wurde dies von DAVID (40) ausgeführt. Man erhält

$$C = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{(\varepsilon_\infty - 1) f + 1}. \quad (27)$$

Dabei ist  $\varepsilon_\infty = (n_\infty - i k_\infty)^2$  die komplexe Dielektrizitätskonstante des massiven Metalles. Der Formfaktor  $f$  ist eine Funktion des Achsenverhältnisses der Ellipsoide.  $f \rightarrow 0$  bedeutet, daß es sich um Kreisscheiben handelt, die auf der Unterlage flach aufliegen. Für kugelförmige Tröpfchen ist  $f = 1/3$  und für nadelförmige Ellipsoide, die senkrecht auf der Unterlage stehen, ist  $f = 1/2$ .

Um die statistischen Schwankungen des Achsenverhältnisses um einen wahrscheinlichsten Wert berücksichtigen zu können, muß eine Annahme über die Verteilungsfunktion gemacht werden. Am nächstliegenden erscheint eine „zweidimensionale“ Gaußverteilung

$$g(f) = \text{const} \cdot e^{-(f/\bar{f})^2} \quad (28)$$

mit dem wahrscheinlichsten Wert  $\bar{f}^1$ ). In Gleichung (26) ist dann an Stelle von  $C$  der mit Hilfe dieser Verteilung berechnete Mittelwert

$$\bar{C} = \frac{\int g(f) \cdot C \cdot df}{\int g(f) df} \quad (29)$$

zu setzen.

Unter Zugrundelegung der optischen Konstanten für massives Gold ( $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ ) wurden die Kurven für  $d/d_w \cdot n_2 k$  und  $d/d_w (k^2 - n_2^2 + 1)$  in Abhängigkeit von  $\bar{f}$  berechnet. Sie sind in Abb. 11 dargestellt. Der Ver-

gleich zwischen den experimentellen Werten und den theoretischen Kurven wird zweckmäßigerweise so vorgenommen, daß man die experimentellen Werte von  $d/d_w (k^2 - n_2^2 + 1)$  auf die theoretische Kurve legt und nachsieht, ob die experimentellen Werte von  $d/d_w \cdot n_2 k$  auch mit der theoretischen Kurve übereinstimmen. Man sieht, daß bei den vier dünnsten Schichten (die Zahl bei den Meßpunkten gibt die Schichtdicke in  $\text{m}\mu$  an) Übereinstimmung vorhanden ist. Bei den dickeren Schichten sind Abweichungen vorhanden, die entweder davon herrühren, daß die Tröpfchenform nicht mehr durch Rotationsellipsoide angenähert werden kann oder daß die Wechselwirkung zwischen den Tröpfchen, die in der

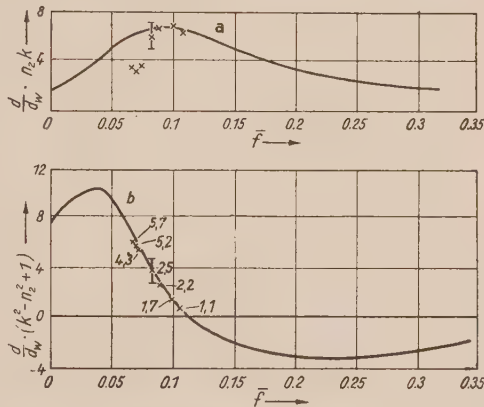


Abb. 11: Die Abhängigkeit der Größen  $d/d_w \cdot n_2 k$  und  $d/d_w \cdot (k^2 - n_2^2 + 1)$  von  $\bar{f}$  (wahrscheinlichster Wert von  $f$ ) unter der Annahme berechnet, daß die Werte von  $f$  statistisch gemäß Gleichung (28) verteilt sind. Die Verteilung wird durch den wahrscheinlichsten Wert  $\bar{f}$  charakterisiert. Die Zahlen bei den Meßpunkten geben die Schichtdicken in  $\text{m}\mu$  an (6).

Theorie vernachlässigt wurde, eine ausschlaggebende Rolle spielt. Aus Abb. 11 geht hervor, daß für dünnste Schichten etwa  $\bar{f} \approx 0,1$  ist. Daraus folgt, daß das wahrscheinlichste Achsenverhältnis etwa 8 : 1 beträgt (kurze Achse senkrecht zur Schichtfläche). Bei dünnsten Schichten sind die Atomanhäufungen also flache Gebilde. Kugelförmige Tröpfchen ( $\bar{f} = 0,33$ ) kommen fast überhaupt nicht vor. Die Atomanhäufungen wachsen im Laufe des Aufdampfens hauptsächlich in der Ebene der Unterlage weiter, während die Dickenzu-

<sup>1)</sup> Diese Annahme wird gestützt durch die Untersuchung der Wellenabhängigkeit der Anomalien (40).

nahme senkrecht dazu relativ gering ist. Dies folgt daraus, daß mit zunehmender Wägungsdicke  $\bar{f}$  kleiner, d. h. das wahrscheinlichste Achsenverhältnis also größer wird.

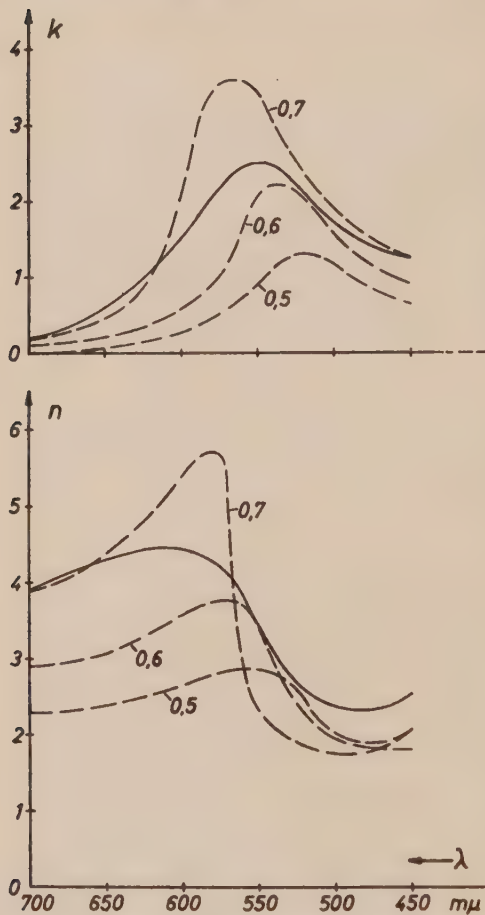


Abb. 12:  $n$  und  $k$  von Goldschichten als Funktion der Wellenlänge. Gestrichelte Kurven: berechnet für die Füllfaktoren  $q = 0,7$ ;  $0,6$  und  $0,5$ . Ausgezogene Kurve: experimenteller Verlauf für eine Schicht mit der Wägungsdicke  $d_w = 5,3 \text{ m}\mu$  (30).

Hiermit ist gezeigt, daß die Dickenabhängigkeit der optischen Anomalien bei dünnsten Schichten hinreichend erklärt werden kann, wenn man sich die Schichten aus flächenhaft angeordneten Rotationsellipsoiden aufgebaut denkt, die die optischen Konstanten des massiven Metalles besitzen<sup>1)</sup>.

Nach der Dickenabhängigkeit soll nun die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Konstanten bei festgehaltener Schichtdicke betrachtet werden. Wegen experimenteller Schwierigkeiten wurde diese Abhängigkeit bisher nur unter Zugrundelegung der Wägungsdicke bestimmt. Wie in Abschnitt 2 auseinandergesetzt wurde, führt dies zwar zu systematischen Fehlern, ein qualitativer Vergleich zwischen Theorie und Experiment ist aber dennoch möglich, da die Effekte verhältnismäßig grob sind.

Zunächst soll wie bei der Dickenabhängigkeit versucht werden, den Verlauf der optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge unter der Annahme räumlich verteilter Kugeln zu deuten. Für Goldschichten wurde dies von KRAUTKRÄMER (30) ausgeführt. In Abb. 12 sind drei theo-

retische Kurven für die Füllfaktoren  $0,7$ ,  $0,6$  und  $0,5$  und die experimentell bestimmte Kurve eingezeichnet. Auch hier besteht qualitative Übereinstimmung, doch geben die theoretischen Kurven die Anomalien ausgeprägter

<sup>1)</sup> Da die Tröpfchendurchmesser etwa die Größenordnung der freien Weglänge der Metallelektronen besitzen, könnten ihre optischen Konstanten durch die Behinderung der Elektronenbewegung verändert sein. Um diesen anscheinend geringen Effekt festzustellen, reicht die Meßgenauigkeit bisher nicht aus.

wieder. Zu einem ähnlichen Ergebnis kam WOLTER (39), der außerdem noch deutlicher zeigen konnte, daß die Auflockerung der Schichten sich nur im Sichtbaren, nicht dagegen im Ultraviolett auswirkt.

Bei der Annahme von *flächenhaft verteilten Rotationsellipsoiden* erhält man praktisch quantitative Übereinstimmung, wie DAVID (40) an Hand der Messungen von GOOS zeigen konnte.

Aus Abb. 7 geht hervor, daß die optischen Konstanten dünner Metallschichten qualitative Ähnlichkeit mit dem Verlauf der entsprechenden Kurven eines Oszillators mit einer bestimmten Eigenwellenlänge haben. Die physikalische Ursache für dieses Verhalten soll hier kurz erörtert werden, um zu zeigen, daß aus dem Verlauf der optischen Konstanten keinesfalls auf gebundene Elektronen geschlossen werden kann.

Nach DAVID (40) haben diese scheinbaren „Resonanzen“ folgende Ursache: Für die freien Elektronen im Metall entsteht durch die Unterteilung in Kristallite und die dadurch entstehenden Polarisationsladungen eine Direktionskraft in Form eines elektrischen Feldes, d. h. es treten elektrische Eigenschwingungen der Kristallite auf. Nach der klassischen Elektrodynamik, d. h. unter alleiniger Berücksichtigung des elektrischen und magnetischen Feldes und unter Vernachlässigung der Elektronenmasse, beträgt die Wellenlänge der Grundschwingung ungefähr das Doppelte der größten Ausdehnung des schwingenden Gebildes. Da, wie aus den Elektronenmikroskopaufnahmen unmittelbar ersichtlich ist, die Dimensionen der Tröpfchen kleiner als etwa  $10 \mu\mu$  sind, sollte die Eigenwellenlänge etwa  $20 \mu\mu$  betragen gegenüber der tatsächlich beobachteten von über  $500 \mu\mu$ .

Dieser Widerspruch hat folgende Ursache: Die kinetische Energie eines bewegten Elektrons läßt sich als die Energie seines magnetischen Feldes deuten. In unmittelbarer Nähe des Elektrons fällt die Feldstärke quadratisch mit dem Abstand, die Feldenergie mit der vierten Potenz ab. Die Feldenergie ist also in der nächsten Umgebung des Elektrons konzentriert, während weiter entfernte Gebiete fast keinen Beitrag liefern. Bewegen sich an Stelle des einen Elektrons  $N$  Elektronen parallel, so bleibt für das einzelne Elektron die Feldenergie in seiner unmittelbaren Umgebung praktisch erhalten, d. h. die auf die Elektronenmasse zurückzuführende kinetische Energie steigt proportional  $N$  an. Andererseits steigt in großer Entfernung die magnetische Feldstärke mit  $N$ , die Feldenergie mit  $N^2$ . Das verschiedene Ansteigen der beiden Energieanteile mit  $N$  hat zur Folge, daß bei makroskopischen Dimensionen der erste Anteil (kinetische Energie  $\sim N$ ) gegen den zweiten (magnetische Feldenergie  $\sim N^2$ ) völlig zu vernachlässigen ist, während es bei den Dimensionen der dünnen Schichten genau umgekehrt ist. Das Übergangsgebiet, in dem beide Energieanteile von gleicher Größenordnung sind, liegt etwa bei Dimensionen zwischen 100 und  $500 \mu\mu$ .

Wesentlich unterhalb dieses Gebietes ist die Trägheit der Elektronen durch ihre Masse um ein Vielfaches größer als die durch das gemeinsame magnetische Feld. Deshalb ist auch die tatsächliche Eigenwellenlänge viel größer als sie klassisch zu erwarten wäre.

Interessant ist noch die Frage, wie bei den mikroskopischen Dimensionen die Eigenwellenlänge von der Größe des schwingenden Körpers abhängt. Denken wir uns diesen bei festgehaltener Ausschwingungsamplitude der

Elektronen ähnlich vergrößert, so bleiben nach den Gesetzen der Elektrostatik die auftretenden elektrischen Feldstärken unverändert. Da sie die rücktreibende Kraft darstellen, folgt, daß bei mikroskopischen Dimensionen die Eigenwellenlänge unabhängig von der Größe des schwingenden Körpers ist. Sie hängt dagegen von seiner Form ab, und zwar haben kugelige Körper eine kürzere Eigenwellenlänge als langgestreckte.

Berechnet man die Wirkung der Schicht auf die einfallende Lichtwelle, dann müssen wegen der kleinen Dimensionen der Tröpfchen die magnetischen Felder vernachlässigt und das Problem einfach elektrostatisch behandelt werden. Dies wurde bei der Berechnung der in Gleichung (27) auftretenden Konstanten  $C$  berücksichtigt.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß sich auch die *Temperaturabhängigkeit* der optischen Anomalien aus dem Tröpfchenaufbau verstehen läßt. Nach Abb. 8 verschieben sich die Anomalien bei höheren Temperaturen der Unterlage während des Aufdampfens zu größeren Schichtdicken. Dies rührt offenbar daher, daß bei höheren Temperaturen die Beweglichkeit der Metallatome auf der Unterlage größer ist und dadurch die Bildung größerer Tröpfchen gefördert wird. Größere Tröpfchen bedeuten aber dickere Schichten mit einem Füllfaktor kleiner als 1.

Zum Schluß muß noch auf die Untersuchungen an dünnen Kaliumschichten von HACMAN (41) eingegangen werden. FLEISCHMANN (42) fand erstmalig, daß gewisse dünne Kaliumschichten eine vektorabhängige, selektive Absorption zeigen. Wenn der elektrische Vektor der einfallenden Lichtwelle bei schrägem Lichteinfall parallel zur Einfallsebene liegt, dann tritt etwa bei einer Wellenlänge von  $400\text{ m}\mu$  eine Absorptionsbande auf. HACMAN bestimmte die Schichtdicke und die optischen Konstanten solcher Schichten und versuchte den gefundenen Verlauf mit Hilfe einer von WOLTER (43) angegebenen Theorie zu deuten. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die vektorabhängige, selektive Absorption durch gebundene Elektronen zustande kommt. Dieses Resultat ist sehr erstaunlich, da im kompakten Kalium die Banden der gebundenen Elektronen so weit im Ultraviolett liegen, daß sie bisher nicht beobachtet werden konnten (44). Obwohl optische Untersuchungen an dünnen Kaliumschichten, die im hiesigen Institut im Gange sind, noch nicht abgeschlossen sind, läßt sich mit Sicherheit sagen, daß die Ergebnisse von HACMAN unrichtig sind. Bei der Berechnung der optischen Konstanten werden Näherungsformeln verwendet, die nur dann gelten, wenn  $n$  oder  $k$  größer als 1 sind. Nun sind aber gerade beim Kalium in dem betreffenden Spektralbereich sowohl  $n$  als auch  $k$  wesentlich kleiner als 1 (45), so daß die Näherung nicht anwendbar ist (12). Im übrigen führte zwar WOLTER zur Deutung der Anomalien dünner Metallschichten „Resonanzen“ ein, aber in rein formaler Weise. Auch dieser Verfasser gibt als physikalische Ursache für die Anomalien eine Auflockerung der Schichten an (39). Aus diesen Gründen geben auch die Untersuchungen von HACMAN keinen Hinweis auf einen besonderen Metallzustand.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Dicken-, die Wellenlängen- und die Temperaturabhängigkeit der optischen Anomalien dünner Metallschichten verständlich werden, wenn man die experimentell nachgewiesene *Auflockerung der Schichten* berücksichtigt. Die Theorie kann natürlich nur

eine verhältnismäßig grobe Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse geben, da der wahre Schichtaufbau idealisiert werden muß. Eine Übereinstimmung in den wesentlichen Zügen muß daher als befriedigend angesehen werden. Daß diese Übereinstimmung teilweise sogar quantitativ vorhanden ist, haben die Ausführungen dieses Abschnittes gezeigt.

## 7. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Elektronenbeugungsversuche

Obwohl in diesem Bericht in erster Linie die *optischen* Eigenschaften dünner Metallschichten besprochen werden sollten, erscheint es sinnvoll, auch die Ergebnisse der *Leitfähigkeitsmessungen* und der *Strukturuntersuchungen* kurz zu diskutieren, um ein abgerundetes Bild über die Entstehung und den Aufbau der Schichten zu erhalten.

Messungen des elektrischen Widerstandes wurden in großer Zahl ausgeführt. An erster Stelle steht die Untersuchung der Dickenabhängigkeit des Widerstandes. Alle Messungen ergaben übereinstimmend einen steilen, „hyperbelförmigen“ Anstieg des Widerstandes unterhalb einer kritischen Schichtdicke. Dieses Verhalten wurde bis in die jüngste Vergangenheit dadurch zu deuten versucht, daß infolge der geringen Schichtdicke die mittlere freie Weglänge der Elektronen herabgesetzt wird (40). Da bei dieser Theorie vorausgesetzt wird, daß die Schichten homogen sind und das normale Kristallgitter besitzen, kann die experimentell gesicherte Auflockerung der Schichten (vgl. Abschn. 5) nicht erklärt werden. Außerdem haben neueste Untersuchungen (47) ergeben, daß man mit dieser Vorstellung eine quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment nicht erhalten kann. Dieser „Weglängeneffekt“ kann daher nicht die wesentliche Ursache für das Auftreten der Anomalien sein. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß er einen gewissen Einfluß ausübt, der bisher experimentell aber nicht mit Sicherheit erfaßt werden konnte<sup>1)</sup>.

Einige Forscher (33, 48) glaubten, daß die Widerstandsanomalien ein Beweis für eine amorphe Modifikation der Metalle in Form dünner Schichten seien. Dagegen sprechen eine Reihe von Experimenten und theoretische Argumente, die schon von TAMMANN (49) diskutiert wurden. Insbesondere zeigte KRAUTKRÄMER (30), daß bei höheren Herstellungstemperaturen der Schichten die Anomalien bei größeren Schichtdicken einsetzen, während man bei Annahme einer amorphen Phase erwarten sollte, daß sie zu geringeren Dicken verschoben sind.

Der dritte und erfolgreichste Deutungsversuch geht, ähnlich wie bei den optischen Untersuchungen, von einer Auflockerung (Tröpfchen, Löcher, Risse) der Schichten aus. Schon LOVELL (50) deutete seine Leitfähigkeitsmessungen an Alkalimetallschichten bei tiefen Temperaturen durch das Auftreten von Rissen und Löchern. KRAUTKRÄMER (30), der Gold- und Silber-

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme bilden Alkalimetallschichten. Bei ihnen ist es unter besonderen Umständen möglich, kompakte, zusammenhängende Schichten zu erhalten. Bei diesen dürfte die Widerstandszunahme mit abnehmender Schichtdicke durch den Weglängeneffekt verursacht sein.

schichten bei Temperaturen zwischen  $20^{\circ}$  und  $200^{\circ}$  C herstellte, erklärte die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes mit Hilfe der Vorstellung isolierter Kristallite. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch andere Autoren (57, 60). Durch die Konkurrenz von Keimbildung, Oberflächendiffusion und Umlagerungen hängen die Resultate stark von den Versuchsbedingungen ab. Dadurch lassen sich insbesondere auch die verschiedenen Ergebnisse über die Alterung der Schichten verstehen, bei denen einerseits ein Ansteigen des Widerstandes [Aufreißen der Schichten (50, 51)], andererseits besonders bei dickeren Schichten eine Abnahme [Zusammenfließen der Tröpfchen, Sinterung (30, 49)] beobachtet wurden.

Obwohl es nahe liegt, die Widerstandszunahme bei dünnen Schichten auf Grund ihrer körnigen Struktur zu deuten, wurden erst vor kurzem Theorien (52) entwickelt, die quantitative Aussagen ermöglichen. Danach überwinden die Elektronen die Zwischenräume zwischen den Tröpfchen oder die Risse durch Tunneleffekt. Schon durch schwache äußere Felder ( $\sim 1$  V/cm) werden die Potentiale so deformiert, daß „Elektronensprünge“ über verhältnismäßig weite Entfernungen (etwa einige  $m\mu$ ) schon recht wahrscheinlich sind. Der starke Widerstandsanstieg mit abnehmender Schichtdicke kommt daher, daß bei dünnen Schichten die von den Elektronen zu überbrückenden Entfernungen (und damit längeren Potentialwälle) wegen der stärkeren Auflockerung größer werden. Mit Hilfe dieser Vorstellung war es auch möglich, die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei sehr tiefen Temperaturen zu erklären (53).

EULER (47) zeigte, daß sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit dünner Goldschichten von der Schichtdicke am besten erklären läßt, wenn man sich die Schicht aus Rotationsellipsoiden aufgebaut denkt. Dieser Verfasser vertritt die Meinung, daß der Übergang der Elektronen zwischen den Kristalliten durch die zwischen ihnen vorhandene submonoatomare Adsorptionsschicht erleichtert wird.

Gewisse Abweichungen zwischen Experiment und Theorie sind von vornherein zu erwarten, da der Schichtaufbau bei der theoretischen Behandlung idealisiert werden muß. Eine Tröpfchenschicht ergibt einen anderen Widerstand als eine rissige Schicht (52). Da in Wirklichkeit im allgemeinen beide Fälle vorliegen und außerdem die Bildung von Brücken die Leitfähigkeit stark beeinflussen kann, kann die Theorie nur ein ungefähres Abbild der tatsächlichen Verhältnisse bleiben.

An dünnen Metallschichten wurde auch eine große Zahl von *Elektronenbeugungsversuchen* ausgeführt (54). Bei dünnen Schichten wurden durchweg sehr verwaschene Beugungsringe gefunden, die auf eine große Zahl nicht orientierter Kristallite mit einer Kantenlänge von nur wenigen Gitterbausteinen schließen lassen (30, 54). Bei dickeren Schichten und bei geeigneter Temperaturbehandlung werden die Ringe scharf. Das Wachstum der Kristallite läßt sich auf diese Weise gut verfolgen (55). Auch diese Strukturuntersuchungen bestätigen die bei den optischen Beobachtungen und den Leitfähigkeitsmessungen angegebenen Vorstellungen über den aufgelockerten Zustand der Schichten. Für die einzelnen Kristallite wurde stets das normale Kristallgitter gefunden. Hinweise auf eine besondere Phase der Metalle in Form dünner Schichten konnten nicht festgestellt werden.

Auch die Messung des Reflexionsvermögens von Röntgenstrahlen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel führt zu Füllfaktoren kleiner als 1 (56).

### 8. Zusammenfassung der Vorstellungen über die Entstehung und den Aufbau der Schichten und das Zustandekommen der Anomalien

In diesem Abschnitt soll noch einmal in zusammenfassender Weise diskutiert werden, welche Folgerungen sich aus den Experimenten über den Aufbau der Schichten ziehen lassen.

Die Entstehung einer dünnen Metallschicht hat man sich folgendermaßen vorzustellen: Die Metallatome bleiben beim Auftreffen auf die Unterlage nicht liegen, sondern besitzen eine mit der Temperatur der Unterlage ansteigende Beweglichkeit (35, 36). Sie schließen sich zu kleinen, zunächst voneinander isolierten Kristalliten zusammen, die im Wesentlichen das normale Metallgitter haben. Beim weiteren Aufdampfen können die neu hinzukommenden Atome entweder zu den schon vorhandenen Kriställchen neue Keime bilden oder die schon bestehenden vergrößern. Welcher der beiden Effekte überwiegt, hängt von den Versuchsbedingungen ab, insbesondere von der Oberflächenbeschaffenheit und der Temperatur der Unterlage, sowie von der Aufdampfgeschwindigkeit (37). Bei tiefen Temperaturen bleiben die Atome praktisch auf ihren Auftreffplätzen liegen, und man erhält eine Schicht, die aus vielen sehr kleinen und dicht gepackten Kristalliten besteht. Bei höheren Temperaturen dagegen überwiegt die Oberflächendiffusion über die Keimbildung, und es können verhältnismäßig große Kristallite entstehen. Dabei spielt die „Bekernung“ der Unterlage eine große Rolle. Unter einem Kern versteht man eine Unregelmäßigkeit der Unterlage, an der die auftreffenden Metallatome eine größere Verweilzeit besitzen. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei Metallatome aneinander lagern, verhältnismäßig groß. Im Laufe der Zeit bildet sich an einer solchen Stelle ein Kristallit. Je mehr Kerne die Unterlage besitzt, umso mehr Kristallite bilden sich, d. h. um so feinkörniger und gleichmäßiger wird die Schicht. Auf sauberen Unterlagen erhält man daher weniger dicht gepackte Schichten als auf verunreinigten. Die Bekernung läßt sich künstlich erhöhen, wenn man vor der Herstellung der Schicht auf die Unterlage sehr geringe Mengen ( $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  Atomlagen) eines Fremdmetallbes bringt (58, 59).

Bei großer Aufdampfgeschwindigkeit ist die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen von zwei Metallatomen auch ohne Vorhandensein von Kernen genügend groß. Es entstehen dann „Keime“, an denen sich wieder Kristallite bilden. Man erhält daher um so feinkörnigere Schichten, je größer die Aufdampfgeschwindigkeit ist (37, 58). Zwischen den Kristalliten befindet sich auf der Unterlage eine im allgemeinen submonoatomare Adsorptionsschicht, die sich in gewissen Fällen ähnlich wie ein zweidimensionales Gas verhält (36).

Das Zustandekommen der *optischen Anomalien* wird auf Grund dieser Vorstellungen ohne weiteres erklärlich. Wesentlich ist dabei die gegenüber dem kompakten Metall geringere Raumerfüllung der Schichten mit Metall, die durch den Füllfaktor charakterisiert wird (38). Das optische Verhalten sehr dünner Schichten läßt sich quantitativ deuten, wenn man sie aus flächenhaft

verteilten Rotationsellipsoiden aufgebaut denkt (12, 40). In diesem Falle wirkt sich außer dem Füllfaktor auch das Achsenverhältnis der Ellipsoide aus. Die teilweise schlechte Übereinstimmung der Ergebnisse verschiedener Autoren dürfte in vielen Fällen darauf zurückzuführen sein, daß selbst bei saubersten Versuchsbedingungen das Verhältnis zwischen Kernbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit von unkontrollierbaren Einflüssen abhängt und daher der Füllfaktor bei einer bestimmten Schichtdicke verschiedene Werte annehmen kann.

Von großem Interesse wären thermodynamische Untersuchungen über die Stabilität von Tröpfchenschichten, die bisher leider nur in geringer Zahl vorliegen (56).

Auch die *Leitfähigkeitsanomalien* lassen sich aus dem aufgelockerten körnigen Aufbau der Schichten verstehen. Ähnlich wie bei den optischen Untersuchungen läßt sich der wahre Aufbau sehr dünner Schichten auch hier durch Rotationsellipsoide annähern (47). Der körnige Aufbau der Schichten gestattet es sogar, Feinheiten, wie die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei tiefen Temperaturen zu erklären (52, 53). Noch nicht geklärt ist die Frage, ob der Elektronenübergang von einem Kristallit zum nächsten nur durch Tunneleffekt ermöglicht wird oder ob auch die submonoatomare Adsorptionsschicht daran beteiligt ist.

Die *Verkürzung der mittleren freien Weglänge* der Metallelektronen infolge der geringen Schichtdicke bewirkt nur kleine Effekte gegenüber der körnigen Struktur der Schichten. Bis jetzt ist es daher nicht möglich, die beiden Effekte zu trennen.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen sind keine Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß sich alle Metalle in Form dünner Schichten in einen amorphen Zustand überführen lassen, der vom kristallinen durch einen definierten Umwandlungspunkt getrennt ist<sup>1)</sup>. Die verschiedenen Zustände der Metallschichten unterscheiden sich nur durch ihre verschiedene Porosität oder unterschiedlichen Fehl Ordnungsgrad.

Alle in diesem Bericht angeführten Experimente und Überlegungen beziehen sich nur auf Metallschichten auf amorphen Unterlagen (Glas, amorpher Quarz). Stellt man Schichten auf kristallinen Trägern her (kristalliner Quarz, Steinsalz, Glimmer u. a.), dann treten unter Umständen neue Erscheinungen auf, da dann bei geeigneten Voraussetzungen das Metallgitter der Schicht auf dem Gitter der Unterlage aufwächst. Diese Erscheinungen würden jedoch über den Rahmen dieses Berichtes hinausführen.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität.

#### Literatur

- (1) MALÉ, D., Ann. de Phys. Paris **9**, 10, 1954.
- (2) OLDHAM, M. S., MUNDIE, L. G. F. MATOSI und CHEYDLEUR, B. F., Journ. Opt. Soc. Am. **40**, 544, 1950.
- (3) MURMANN, H., Z. S. Physik **80**, 161, 1953.
- (4) GOOS, F., ZS. Physik **100**, 95, 1936.

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme bilden dünne Antimonschichten, die in Form der amorphen, explosiven Modifikation hergestellt werden konnten.

- (5) GOOS, F., ZS. Physik **106**, 606, 1937.
- (6) SCHOPPER, H., ZS. Physik **130**, 565, 1951.
- (7) SCHOPPER, H., ZS. Physik **131**, 215, 1952.
- (8) FÖRSTERLING, K., Ann. Phys. **30**, 745, 1937.
- (9) ESSERS-RHEINDORF, G., Ann. Phys. **28**, 297, 1937.
- (10) SOMMER, A., Dissertation Hamburg 1940.
- (11) ODENBACH, F., Ann. Phys. **38**, 469, 1940.
- (12) SCHOPPER, H., ZS. Physik **132**, 146, 1952.
- (13) ISHIGURO, K., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 1, 1951.
- (14) WOLTER, H., ZS. Physik **105**, 269, 1937.
- (15) ABELÉS, F., Revue d'Optique **32**, 257, 1953.
- (16) SCHOPPER, H., ZS. Physik **130**, 427, 1951.
- (17) HASS, G., und SCOTT, N. W., Journ. Opt. Soc. Am. **39**, 179, 1949.
- (18) STAHL, H., Journ. appl. Phys. **20**, 1, 1949.
- (19) ROBILLARD, J., Rev. Opt. Theor. Instr. **28**, 219, 1949.
- (20) FLEISCHMANN, R., ZS. Physik **129**, 275, 1951.
- (21) ZERNICKE, F., Journ. Opt. Soc. Am. **40**, 326, 1950.  
FLEISCHMANN, R., und SCHOPPER, H., ZS. Physik **130**, 304, 1951 und ZS. Physik **131**, 225, 1952.  
SCHOPPER, H., ZS. Physik **135**, 516, 1953.
- (22) WEGENER, H., Diplomarbeit Hamburg 1950.  
LOHMANN, A., Dissertation Hamburg 1953.  
EPSTEIN, I., und HERRIOTT, R., Journ. Opt. Soc. Am. **40**, 291, 1950; **40**, 576, 1950.
- (23) WIENER, O., Ann. Phys. **31**, 629, 1887.  
BAUER, J., Ann. Phys. **20**, 481, 1934.
- (24) TOLANSKY, S., Multiple-Beam Interferometry, Clarendon Press Oxford 1948.
- (25) SCOTT, D. G., McLAUCHLAN, T. A., SENNETT, R. S., Journ. appl. Phys. **21**, 843, 1950.  
AVERY, D. G., Nature **163**, 916, 1949.  
TOLANSKY, S., Journ. Phys. et Radium **11**, 373, 1950.
- (26) SCHULZ, L. G., Journ. Opt. Soc. Am. **40**, 690, 1950.  
SCHULZ, L. G., und SCHEIBNER, E. J., Journ. Opt. Soc. Am. **40**, 761, 1950.  
SCHULZ, L. G., Journ. Opt. Soc. Am. **41**, 261 und 1045, 1951.
- (27) TOLANSKY, S., Journ. Opt. Soc. Am. **41**, 425, 1951.
- (28) KIESSIG, H., Ann. Phys. **10**, 715, 1931.
- (29) ISHIGURO, K., und KUWAHARA, G., Journ. Phys. Soc. Japan **6**, 71, 1951.
- (30) KRAUTKRÄMER, J., Phys. **32**, 537, 1938.
- (30a) SUHRMANN, R., und BARTH, G., ZS. techn. Physik **15**, 547, 1934 und ZS. Physik, **103**, 133, 1936.  
SUHRMANN, R., und BERNDT, W. ZS. Physik **115**, 17, 1940.  
FUKUROI, T., Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **32**, 172 und 196, 1937; **34**, 333, 1938.
- (31) z. B. SMAKULA, A., ZS. Physik **86**, 185, 1933.  
WALKENHORST, W., ZS. techn. Physik **22**, 14, 1941.
- (32) z. B. JAGERSBERGER, A., und SCHMID, F., ZS. Physik **89**, 557, 1934.  
SUHRMANN, R., und BERNDT, W., ZS. Physik **115**, 17, 1940.  
SUHRMANN, R., und SCHNACKENBERG, H., ZS. Physik **119**, 287, 1942.  
EDWARDS, H. W., und PETERSEN, R. P., Journ. Opt. Soc. Am. **27**, 87, 1937.  
PERROT, M., Compt. Rend. Paris **224**, 1629, 1947.
- (33) KRAMER, J., ZS. Physik **106**, 675 und 692, 1937; ZS. Physik **111**, 409 und 423, 1938.

- (34) PLANCK, W., Phys. ZS. **15**, 563, 1914.  
POGANY, B., Phys. ZS. **17**, 251, 1916.
- (35) VOLMER, M., und ESTERMANN, J., ZS. Physik **7**, 13, 1921.  
TAYLOR, J. B., und LANGMUIR, I., Phys. Rev. **44**, 423, 1933.  
KOWARSKI, L., Journ. chim. phys. **32**, 303, 1935.  
BOSWORTH, R. C. L., Proc. Roy. Soc. London A **150**, 158, 1935 und A **154**, 112, 1936.
- (36) FRAUENFELDER, H., Helv. Phys. Acta **23**, 347, 1950.  
WEGENER, H., Dissertation Erlangen 1954.  
BENJAMIN, J., und JENKINS, R. O., Proc. Roy. Soc. London A **180**, 224, 1942.
- (37) SENNETT, R. S., und SCOTT, G. D., Journ. Opt. Soc. Am. **40**, 203, 1950.
- (38) MAXWELL-GARNETT, Phil. Trans. **203**, 385, 1904.  
FALKENHAGEN, H., Hdb. d. Physikalischen Optik **1**, 795, 1927.
- (39) WOLTER, H., ZS. Physik **115**, 696, 1940.
- (40) DAVID, E., ZS. Physik **114**, 389, 1939.
- (41) HACMAN, D., Bull. Soc. Roum. Phys. **40**, 77, 1939; **41**, 69, 1940 und ZS. Physik **114**, 170, 1939.
- (42) FLEISCHMANN, R., Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen II, 252, 1931.
- (43) WOLTER, H., ZS. Physik **113**, 547, 1939.
- (44) WOOD, R. W., und LUKENS, CH., Phys. Rev. **54**, 332, 1938.
- (45) IVES, H. E., und BRIGGS, H. B., Journ. Opt. Soc. Am. **26**, 238, 1936.
- (46) FUCHS, K., Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 100, 1938.  
CHAMBERS, R. G., Proc. Roy. Soc. London A **202**, 378, 1950.  
WEALE, R. A., Proc. Phys. Soc. A **62**, 135, 1949; B **62**, 576, 1949.  
WILKINSON, P. G., Journ. appl. Phys. **22**, 419, 1951.
- (47) EULER J., ZS. Physik **137**, 318, 1954.
- (48) KRAMER, J., und ZAHN, Naturw. **20** 792, 1932 und ZS. Physik **86**, 413, 1933.
- (49) TAMMANN G., Ann. Phys. **22**, 73, 1935.
- (50) LOVELL A. C. B., Proc. Roy. Soc. A **157**, 311, 1936 und A **158**, 718, 1937.
- (51) BRAUNSFURTH G., Ann. Phys. **9**, 385, 1931.
- (52) GORTER, C. J., Physica **17**, 777, 1951.  
MOSTOVETCH, N., Compt. Rend. Paris **233**, 360, 1951.  
MOSTOVETCH, N., und VODAR, B., Semiconducting materials, London Butterworth Scient. Pub., Seite 260, 1951.
- (53) VAN ITTERBECK, A., LAMBEIR, R., FRANKEN, B., VAN DEN BERG G. J., und LOCKHORST, D. A., Physica **18**, 137, 1951.  
LAMBEIR, R., A. VAN ITTERBECK, G. J. VAN DEN BERG, Physica **16**, 907, 1950.
- (54) z. B. KIRCHNER, F., ZS. Physik **76**, 576, 1932. Erg. exakt. Naturw. **11**, 64, 1932.  
RÜDIGER, O., Ann. Phys. **30**, 505, 1937.  
HASS, G., Ann. Phys. **31**, 245, 1938.  
RAETHER, H., Erg. exakt. Naturw. **24**, 54, 1951.
- (55) KÖNIG, H., Optik **3**, 201, 1948.
- (56) BLOIS, M. S., und RIESER, L. M., Journ. appl. Phys. **25**, 338, 1954.
- (57) REINDERS, W., und HAMBURGER, L., Ann. Phys. **10**, 649, 1931.  
HAMBURGER, L., Ann. Phys. **10**, 789 und 905, 1931.  
BOREL, J. P., Helv. Phys. Acta. **24**, 389, 1951.
- (58) ZEHENDER, E., Optik **7**, 200, 1950.
- (59) MOLLWO, E., Reichsberichte für Physik **1**, 1, 1944.  
TRAUB, E., ZS. angew. Physik **1**, 545, 1949.
- (60) BÖTTCHER, A., und HASS, G., Optik **6**, 299, 1950.

## Relaxationserscheinungen in deformierten Metallen und Legierungen<sup>1)</sup>

Von W. S. POSTNIKOW

### Einleitung

Bei der Deformation realer Festkörper stellt man selbst im rein elastischen Gebiet Erscheinungsformen fest, die im Rahmen der üblichen Elastizitätstheorie nicht zu erklären sind.

Legt man z. B. an einen Stab eine endliche Zugspannung an, so tritt nur ein Teil der Gesamtdeformation, die der gegebenen Belastung entspricht, momentan ein, während sich der übrige Teil erst allmählich herausbildet (Abb. 1). Bei Aufhören der Belastung verschwindet die Deformation, aber wieder nicht sofort, sondern teilweise erst allmählich. Diese Erscheinung wird als elastische Nachwirkung bezeichnet.

Wird längere Zeit eine konstante Belastung (die auch sehr klein sein kann) an den Stab angelegt, so zeigt sich eine Deformation, die sich stetig mit der Zeit ändert, und zwar um so erheblicher, je höher die Temperatur des Stabes ist. Diese Erscheinung wird als „Kriechen“ bezeichnet.

Hält man die Deformation konstant, so ist zur Aufrechterhaltung einer gegebenen Deformation eine immer geringere Belastung erforderlich; man sagt, daß die im Stab erzeugte Spannung eine „Relaxation“ erfährt oder sich abschwächt.

Legt man schließlich an den Stab eine periodisch veränderliche Belastung, so wandelt sich infolge der hierbei auftretenden Phasenverschiebung der Spannung gegenüber der Deformation ein Teil der mechanischen Energie in der Probe irreversibel in Wärme um. Diese Erscheinung führt man auf das Vorhandensein einer „inneren Reibung“ im Festkörper zurück (1). In diesem Fall hängt der Elastizitätsmodul von der Frequenz der angelegten Belastung ab.

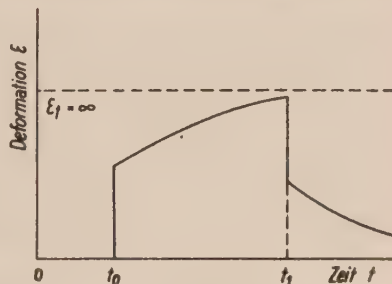


Abb. 1. Abhängigkeit der Deformation  $\varepsilon$  von der Zeit  $t$ . Im Zeitpunkt  $t_0$  setzt eine konstante Belastung ein, die im Zeitpunkt  $t_1$  wieder aufhört.

<sup>1)</sup> Ungekürzte Übersetzung aus Uspechi Fiz. Nauk 58, 87, 1954.

Diese Gruppe von Erscheinungen (die „innere Reibung“, das reversible Kriechen, die Änderung der Elastizitätskonstanten mit der Frequenz usw.), die zur Folge haben, daß sich ein Festkörper schon im elastischen Gebiet unelastisch verhält, wird in der nichtsovjetsischen Literatur als „elastische Nichtidealität“ des Materials oder als „Inelastizität“ bezeichnet. Diese Ausdrucksweise trägt jedoch dem inneren Mechanismus der Erscheinungen keine Rechnung.

In Übereinstimmung mit der in der sowjetischen Literatur üblichen Terminologie werden wir diese Eigenschaften zweckmäßigerweise als Relaxationserscheinungen bezeichnen, wobei wir im Auge behalten, daß sie mit der Einstellung des statistischen Gleichgewichts in dem mit endlicher Geschwindigkeit deformierten Körper zusammenhängen. Dieser Prozeß wird als Relaxation bezeichnet; hierunter versteht man nämlich jede Annäherung an ein statistisches Gleichgewicht.

Schon seit langem besteht ein gewisses Interesse an der Untersuchung dieser Erscheinungen. Schon im ersten Viertel unseres Jahrhunderts führten WEINBERG und KUSNEZOW eine Reihe experimenteller Arbeiten zur Erforschung der inneren Reibung im Festkörper durch (1).

JOFFE stellte klassische Untersuchungen über die elastische Nachwirkung im kristallinen Quarz an (2). Die elastische Nachwirkung in Legierungen wurde von DAWIDENKOW und KUSMINSKAJA (3) erforscht. Die Untersuchungen von GORSKI (4), PUMPER (5) u. a. (6) klärten die Erscheinungen auf, die mit der Störung des statistischen Gleichgewichts in Legierungen zusammenhängen.

Neben der experimentellen Erforschung der Relaxationserscheinungen im Festkörper machte man auch Versuche zur theoretischen Untersuchung dieser Erscheinungen (6–13) mit Hilfe mechanischer und elektrischer Analogien, durch formale Verallgemeinerung des HOOKEschen Gesetzes usw.

Wir beschränken uns auf eine Betrachtung der Haupttrichtungen, ohne auf Analogiemethoden einzugehen, die das physikalische Wesen der behandelten Erscheinungen nicht richtig wiedergeben können.

### 1. Formale Verallgemeinerung des HOOKEschen Gesetzes

Da für deformierte reale Festkörper eine allmähliche Änderung der Deformation und der Spannung zu beobachten ist, kann man in erster Näherung eine Verallgemeinerung des HOOKEschen Gesetzes versuchen, die darin besteht, daß man eine Abhängigkeit der Spannung  $\sigma$  nicht nur von der Deformation  $\varepsilon$ , sondern auch von der Deformationsgeschwindigkeit  $\dot{\varepsilon}$  annimmt. Im Fall eines einachsigen Spannungszustandes kann man diese Abhängigkeit folgendermaßen darstellen:

$$\sigma = a \cdot \varepsilon + b \cdot \dot{\varepsilon}. \quad (1)$$

Ein allgemeinere Abhängigkeit dieser Art lautet

$$\sigma + a \cdot \dot{\sigma} = b \cdot \varepsilon + c \cdot \dot{\varepsilon}. \quad (2)$$

Für den Fall der einfachen Dehnung (oder Kompression) wurde diese Verallgemeinerung von mehreren Forschern vorgenommen (6, 8, 9):

Die Gleichung (2) beschreibt die Relaxation der Spannung, das reversible Kriechen, die innere Reibung und die Abhängigkeit der Elastizitätsmoduln von der Frequenz der äußeren Belastung.

Um das physikalische Wesen des Verhaltens eines Körpers, der der Gleichung (2) genügt, besser zu verstehen, schreiben wir diese folgendermaßen um:

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = M_r \cdot \varepsilon + M_r \cdot \tau_\sigma \cdot \dot{\varepsilon}. \quad (3)$$

Die Konstanten  $a, b, c$  sind hier durch neue unabhängige Konstante  $\tau_\varepsilon, \tau_\sigma, M_r$  ersetzt, deren Sinn wir gleich klären werden.

Setzen wir

$$\varepsilon = \text{const}, \quad \dot{\varepsilon} = 0,$$

so erhalten wir

$$\sigma + \tau_\varepsilon \dot{\sigma} = 0, \quad \text{also} \quad \sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau_\varepsilon}$$

$\tau_\varepsilon$  ist also die Zeit, die zur Verminderung der Spannung (bei konstanter Deformation  $\varepsilon$ ) um den Faktor  $e$  notwendig ist; man bezeichnet sie als Relaxationszeit der Spannung bei konstanter Deformation.

Analog können wir die Bedeutung der Größe  $\tau_\sigma$  verstehen, wenn wir  $\sigma = \text{const}$  und  $\dot{\sigma} = 0$  setzen; es handelt sich um die Relaxationszeit der Deformation bei konstanter Spannung. Der physikalische Sinn der Größe  $M_r$  tritt zutage, wenn wir annehmen, daß im Zeitpunkt  $t = 0$  momentan die Deformation  $\varepsilon = \varepsilon_0$  erzeugt wird. Dann klingt die Spannung  $\sigma(t)$  auf ihren Gleichgewichtswert  $M_r \cdot \varepsilon_0$  ab. In der Tat gilt bei  $\varepsilon = \varepsilon_0, \dot{\varepsilon} = 0$  und  $\sigma = \sigma_0$  im Zeitpunkt  $t = 0$  wegen (3):

$$\sigma + \tau_\varepsilon \cdot \dot{\sigma} = M_r \cdot \varepsilon,$$

also

$$\sigma(t) = M_r \cdot \varepsilon_0 + (\sigma_0 - M_r \cdot \varepsilon_0) e^{-t/\tau_\sigma}. \quad (4)$$

Bei  $t = \infty$  erhalten wir aus (4)  $\sigma(\infty) = M_r \cdot \varepsilon_0$ , d. h.

$$M_r = \frac{\sigma(\infty)}{\varepsilon_0}$$

ist der Relaxationsmodul (unter  $M_r$  kann man einen Elastizitätsmodul verstehen) im Unterschied zu der Größe

$$M_n = \frac{\sigma(0)}{\varepsilon_0}$$

die man als Elastizitätsmodul ohne Relaxation bezeichnen kann. Hierbei ist  $\sigma(0)$  der Anfangswert der Spannung (bei  $t = 0$ )

Setzen wir  $\sigma = \sigma_0$ , so erhalten wir die Gleichung

$$\varepsilon(t) = M_r^{-1} \cdot \sigma_0 + (\varepsilon_0 - M_r^{-1} \cdot \sigma_0) \cdot e^{-t/\tau_\sigma}, \quad (5)$$

die völlig analog zu Gleichung (4) ist.

Legt man an einen Festkörper eine periodisch veränderliche Belastung an, so ändert sich auch die Deformation periodisch. Jedoch haben Deformation  $\varepsilon$  und Spannung  $\sigma$  verschiedene Phasen. Das bedeutet, daß die graphische Beziehung zwischen Spannung und Deformation nicht mehr durch eine Gerade, sondern durch eine Ellipse dargestellt wird, deren Fläche proportional der in einer Schwingungsperiode abgegebenen Energie ist.

Analytisch bedeutet das, daß der Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation durch einen komplexen Modul gegeben wird; wir erhalten ihn, indem wir die Ausdrücke

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{i(\omega t + \alpha)} \quad \text{und} \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot e^{i\omega t}$$

in Gleichung (3) einsetzen; dadurch ergibt sich

$$(1 + i\omega \cdot \tau_\varepsilon) \cdot \sigma = M_r \cdot (1 + i\omega \cdot \tau_\sigma) \cdot \varepsilon,$$

oder

$$\sigma = M^* \cdot \varepsilon,$$

wobei der komplexe Modul  $M^*$  folgende Form hat:

$$M^* = \frac{1 + i\omega \cdot \tau_\sigma}{1 + i\omega \cdot \tau_\varepsilon} \cdot M_r. \quad (6)$$

Der Tangens des Winkels, um den die Deformation hinter der Spannung zurückbleibt, ist gleich dem Verhältnis des Imaginärteils des komplexen Moduls zu seinem Realteil, also

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\omega \cdot (\tau_\sigma - \tau_\varepsilon)}{1 + \omega^2 \cdot \tau_\sigma \cdot \tau_\varepsilon}. \quad (7)$$

Unter Benutzung der geometrischen Mittel

$$\tau = (\tau_\varepsilon \cdot \tau_\sigma)^{1/2}, \quad M = (M_n \cdot M_r)^{1/2}$$

und der Beziehung

$$\frac{M_n}{M_r} = \frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon},$$

nimmt der Ausdruck (7) folgende Form an:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{M_n - M_r}{M} \cdot \frac{\omega \cdot \tau}{1 + (\omega \cdot \tau)^2}. \quad (8)$$

Da  $\operatorname{tg} \alpha$  gewöhnlich als Maß für die innere Reibung benutzt wird, haben wir damit die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Frequenz, genauer von dem Parameter  $\omega\tau$  erhalten.

Als dynamischen Modul benutzt man gewöhnlich das Verhältnis der Spannung zu demjenigen Teil der Deformation, der sich in Phase mit der Spannung befindet, d. h.

$$M_\omega = \frac{1 + \omega^2 \cdot \tau_\sigma^2}{1 + \omega^2 \cdot \tau_\sigma \cdot \tau_\varepsilon} \cdot M_r \quad (9)$$

oder

$$M_\omega = M_n - \frac{M_n - M_r}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (10)$$

In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der inneren Reibung  $Q = \operatorname{tg} \alpha$  und des dynamischen Moduls  $M_\omega$  von  $\omega\tau$  dargestellt. Wie man sieht, erreicht die innere Reibung bei  $\omega\tau = 1$  ein Maximum, während der dynamische Modul hier einen Wendepunkt hat.

Für  $\omega\tau > 10$  ist die innere Reibung unbedeutend, und der Modul ändert sich praktisch nicht mehr, d. h. der dynamische Modul ist gleich dem Elastizitätsmodul ohne Relaxation  $M_n$ . In diesem Frequenzgebiet ( $\omega\tau > 10$ ) tritt also praktisch keine Relaxation auf. Für  $\omega\tau < 0,1$  ist der dynamische Modul praktisch gleich dem „Relaxationsmodul“  $M_r$  und die innere Rei-

bung wieder sehr klein. Im dazwischenliegenden Frequenzgebiet haben wir eine teilweise Relaxation des dynamischen Moduls und eine beträchtliche innere Reibung, deren Maximum bei  $\omega\tau = 1$  liegt.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die erwähnte Verallgemeinerung des HOOKEschen Gesetzes eine Möglichkeit zur Beschreibung der Relaxation der Spannung bei konstanter Deformation, des reversiblen Kriechens, der Abhängigkeit des dynamischen Moduls von der Frequenz usw. gibt. Die innere Dämpfung eines festen Körpers, dessen Verhalten durch Gleichung (3) beschrieben wird, kommt automatisch heraus, und zwar einfach als Ergebnis einer Phasenverschiebung zwischen Spannung und Deformation bei periodisch veränderlicher äußerer Belastung.

Jedoch beschreibt die Gleichung (3) rein elastische und Verfestigungserscheinungen sowie solche, die man an Metallen und Legierungen beobachtet, nicht. Eine Berücksichtigung dieser Tatsachen führt zu einer weiteren Verallgemeinerung der Gleichung (3) (9), deren Wirkung aber gering ist. Wir weisen auch darauf hin, daß reale Festkörper in der Regel nicht nur eine Relaxationszeit  $\tau$ , sondern mehrere davon oder sogar ein kontinuierliches Spektrum besitzen.

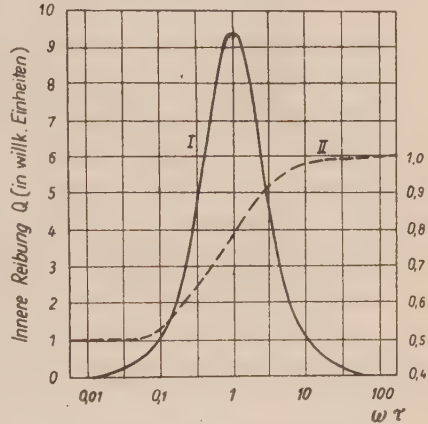


Abb. 2. Frequenzabhängigkeit der inneren Reibung (I) und des Verschiebungsmoduls (II).

## 2. Die BOLTZMANNsche Theorie der elastischen Nachwirkung

Nach der Elastizitätstheorie hängen Deformation und Spannung in jedem Augenblick folgendermaßen zusammen:

$$\sigma(t) = M \cdot \varepsilon(t). \quad (11)$$

Diese Gleichung hat zwei wichtige Eigenschaften: 1. sie ist linear, 2. sie verknüpft den Momentanwert der Deformation mit dem Momentanwert der Spannung.

Beim Aufbau seiner Theorie der elastischen Nachwirkung ging BOLTZMANN (14) von einem Superpositionsprinzip aus, das er durch die Annahme ergänzte, daß die Deformation zu einem bestimmten Zeitpunkt vom Verhalten der Probe in der vorhergehenden Zeit abhängt. Mathematisch kann man das folgendermaßen formulieren: Die Spannung Eins im Zeitpunkt  $t = 0$  erzeuge eine resultierende Deformation  $\varphi(t)$ . Hat sich in einem vorangegangenen Zeitintervall zwischen  $t'$  und  $t' + dt'$  die Spannung von  $\sigma(t')$  auf  $\sigma(t' + dt')$  verändert, so kann man annehmen, daß im Laufe dieses Zeitabschnitts der Länge  $dt'$  die konstante Spannung

$$\sigma(t' + dt') - \sigma(t') \cong \dot{\sigma}(t') \cdot dt'$$

gewirkt hat, die die Deformation

erzeugt hat.  $\varphi(t' + dt') \cdot \dot{\sigma}(t') \cdot dt'$

Die Gesamtdeformation zur Zeit  $t$  wird gegeben durch das Integral über den Ausdruck

$$\varphi(t - t') \cdot \dot{\sigma}(t') \cdot dt',$$

also

$$\varepsilon(t) = \int_{-\infty}^t \varphi(t - t') \dot{\sigma}(t') dt'. \quad (12)$$

Durch Umkehrung dieser Integralgleichung erhält man

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t f(t - t') \dot{\varepsilon}(t') dt'. \quad (13)$$

Sind die Funktionen  $\varphi(t - t')$  oder  $f(t - t')$  eindeutig bestimmt, so lassen sich die Gleichungen (12) und (13) zur Ermittlung des „inelastischen“ Verhaltens des Festkörpers benutzen. Man kann jedoch mit Hilfe der BOLTZMANNschen Theorie nichts über die Form der Funktionen  $\varphi(t - t')$  und  $f(t - t')$  aussagen.

Man schreibt die Gleichungen (12) und (13) gewöhnlich in etwas anderer Form. Durch partielle Integration der rechten Seite von Gleichung (12) erhält man

$$\dot{\varepsilon}(t) = \varphi(0) \cdot \sigma(t) + \int_{-\infty}^t \dot{\varphi}(t - t') \cdot \sigma(t') \cdot dt'. \quad (14)$$

Die Funktion  $\varphi(0)$  hängt mit dem statischen Elastizitätsmodul folgendermaßen zusammen:

$$M_n \cdot \varphi(0) = 1.$$

Setzen wir  $\varphi(0) = 1/M_n$  in (14) ein und führen die Bezeichnung  $\Phi(t - t') = \varphi(t - t')$  ein, so erhalten wir die Gleichung

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{M_n} \cdot \sigma(t) + \int_{-\infty}^t \Phi(t - t') \sigma(t') dt', \quad (15)$$

die man in der Literatur häufig antrifft (6, 9). Man kann zeigen, daß die Gleichung (3) ein Spezialfall der Integralgleichung (15) ist, der entsteht, wenn man den Kern  $\Phi(t - t')$  folgendermaßen wählt:

$$\Phi(t - t') = \frac{\tau_\sigma - \tau_\varepsilon}{M_r \cdot \tau_\sigma^2} \cdot e^{-\frac{(t-t')}{\tau_\sigma}} \quad (16)$$

Fast alles, was oben über die formale Verallgemeinerung des HOOKESchen Gesetzes gesagt wurde, bleibt also auch für die BOLTZMANNsche Theorie mit einem Kern von der Form (16) in Kraft.

Von allen Relaxationserscheinungen ist am beachtenswertesten die Änderung der dynamischen Moduln mit der Frequenz und die innere Reibung. Man kann zeigen, daß diese beiden Größen mit der Funktion  $\Phi(t)$  folgendermaßen zusammenhängen:

$$\Delta(\omega) = \int_0^\infty \Phi(t) \cdot \cos \omega t \cdot dt \quad (17)$$

und

$$Q(\omega) = \int_0^{\infty} \Phi(t) \sin \omega t \cdot dt, \quad (18)$$

dabei ist

$$\Delta(\omega) = \frac{M_{\infty} - M_{\omega}}{M_0}$$

die Relaxation des Moduls (der Defekt des Moduls) bei der gegebenen Frequenz  $\omega$ .

Aus den Gleichungen (17) und (18) geht hervor, daß sich die unbekannte Funktion  $\Phi(t)$  im Prinzip durch Messung des Defekts  $\Delta(\omega)$  des dynamischen Moduls oder der inneren Reibung bestimmen läßt. Diese Berechnung ist jedoch mit großen Fehlern behaftet, da zur Bestimmung von  $\Phi(t)$  eine Umkehrung der Integrale (17) oder (18) notwendig ist und da sich infolgedessen ein kleiner Fehler in der Messung von  $\Delta(\omega)$  oder  $Q(\omega)$  in dem Wert von  $\Phi(t)$  verhältnismäßig stark geltend macht.

### Das Relaxationsspektrum

Nehmen wir an, daß das Material durch eine einzige Zeitkonstante (Relaxationszeit)  $\tau$  charakterisiert wird, und setzen wir die Funktion  $\Phi(t)$  in der Form

$$\Phi(t) = \Delta_0 \tau^{-1} \cdot e^{-t/\tau} \quad (19)$$

an, so nehmen die Gleichungen (17) und (18) die bekannte Form [siehe (9) und (10)]

$$\Delta(\omega) = \frac{\Delta_0}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (20)$$

und

$$Q(\omega) = \frac{\Delta_0 \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (21)$$

an. Hierbei ist  $\Delta_0 = \frac{M_{\infty} - M_0}{M_0}$  der Maximalwert des Defekts (die Gesamtrelaxation) des Elastizitätsmoduls. Die Beziehungen (20) und (21) lassen sich als Funktion des Parameters  $\omega\tau$  graphisch darstellen, wie in Abb. 2 gezeigt.

Treten in der Probe gleichzeitig mehrere Relaxationsprozesse auf, von denen jeder durch seine eigene Relaxationszeit  $\tau_i$  gekennzeichnet wird, so macht der Beitrag jedes dieser Prozesse beispielsweise für die Spannungsrelaxation einen bestimmten Teil der gesamten Spannungsrelaxation aus, der durch die Beziehung

$$\frac{\sigma(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(\infty)}$$

gegeben wird.

Sämtliche Relaxationszeiten der einzelnen Relaxationsprozesse bilden das sogenannte Relaxationsspektrum des betreffenden Materials. Dieses kann diskret oder kontinuierlich sein.

Wir betrachten den Fall einer kontinuierlichen Verteilung der Relaxationskonstanten. In Anbetracht der Tatsache, daß die Relaxationszeiten oftmals ein sehr großes Intervall erfüllen, verwendet man zweckmäßigerweise eine logarithmische Skala. Wir führen eine Verteilungsfunktion  $\psi(\tau)$  ein, die wir so definieren, daß das Produkt  $\psi(\tau) \cdot d(\ln \tau)$  den Beitrag der Prozesse,

deren Relaxationszeiten in dem Intervall  $d(\ln \tau)$  um den Wert  $\tau$  liegen, zum Gesamtdefekt  $\Delta_0$  des Moduls darstellt. Die Summe aller dieser Beiträge liefert den Gesamtdefekt des Moduls, also

$$\Delta_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\tau) \cdot d(\ln \tau). \quad (22)$$

Für ein Material mit einer einzigen Relaxationskonstante klingt die Spannung  $\sigma(t)$ , wie oben gezeigt, nach einem einfachen Exponentialgesetz ab:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot e^{-t/\tau}. \quad (23)$$

In der Näherung, in der das Superpositionsprinzip gilt, erhalten wir also für den hier betrachteten Fall eines Materials mit kontinuierlicher Verteilung der Relaxationskonstanten in der Umgebung eines Wertes  $\tau$  das Ergebnis, daß die relative Spannungsänderung gemäß

$$\psi(\tau) e^{-t/\tau} \cdot d(\ln \tau)$$

erfolgt. Die gesamte Relaxation der Spannung wird durch die Beziehung

$$\frac{\sigma(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(\infty)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau) \quad (24)$$

beschrieben. Auf Grund der Ausdrücke (19), (20), (21) kann man schreiben

$$\Phi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\tau) \cdot \tau^{-1} \cdot e^{-t/\tau} d(\ln \tau), \quad (25)$$

$$\Delta(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi(\tau)}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} d(\ln \tau), \quad (26)$$

$$Q(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\psi(\tau) \cdot \omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \cdot d(\ln \tau). \quad (27)$$

Ist also die Verteilungsfunktion  $\psi(\tau)$  bekannt, so kann man die Grundgrößen  $\Delta$ ,  $Q$ ,  $\Phi$ , welche die Relaxationseigenschaften des Festkörpers beschreiben, leicht bestimmen.

Während jedoch die Funktion  $\Phi(t)$  experimentell ziemlich einfach (wenn auch nicht sehr genau) bestimmt werden kann, gibt es bisher keine Methode zur unmittelbaren Ermittlung der Funktion  $\psi(\tau)$ . Man kann über sie gewisse vereinfachende Annahmen machen (6), die aber nicht zu Ergebnissen führen, die mit dem Experiment einigermaßen gut übereinstimmen. Ferner muß gesagt werden, daß zur Bestimmung der Funktion  $\psi(\tau)$  an Hand der

bekannten Funktionen  $\frac{\sigma(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(\infty)}$ ,  $\Delta(\omega)$  und  $Q(\omega)$  im allgemeinen eine

Umkehrung der Integrale (24), (26) oder (27) notwendig ist, durch die das Ergebnis sehr ungenau wird. Infolge der außerordentlichen Empfindlichkeit der Funktion  $\psi(\tau)$  gegenüber Fehlern in der Bestimmung von  $Q(\omega)$  und  $\Delta(\omega)$  betrachtet man zur Kennzeichnung des Relaxationsspektrums

stattdessen besser die Größe  $Q(\omega) = \operatorname{tg} \alpha$  als Funktion der Relaxationszeit oder der Frequenz.

In Abb. 3 ist ein typisches Relaxationsspektrum dargestellt (näheres s. unten § 4). Hierbei ist *I* die innere Reibung, die auf dem Vorhandensein von Atompaaen mit verschiedenen Atomradien beruht (Substitutionsmischkristall); *II* ist die innere Reibung, die auf dem viskosen Fließen längs der Korngrenzen beruht, *III* die innere Reibung infolge des viskosen Fließens in den „amorphen“ Gebieten, die durch die plastische Deformation erzeugt werden, *IV* die innere Reibung infolge von Fremdatomen, beispielsweise Kohlenstoff- oder Stickstoffatomen (Übergang dieser Atome in vorteilhaftere Lagen), *V* die innere Reibung infolge der transversalen Wärmeleitung bei der Biegung der Probe, *VI* die innere Reibung infolge der Wärmeleitung zwischen den Kristalliten.

Dieses Relaxationsspektrum kennzeichnet das gegebene Material unter den gegebenen Bedingungen. Jede Veränderung in der Probe, sei es eine

Änderung der Abmessungen, der Zusammensetzung, des Deformationsgrades, der thermischen Behandlung, der Korngrößen, der Temperatur usw., findet ihren Ausdruck in charakteristischen Änderungen des Relaxationsspektrums. Auf Grund einer Untersuchung dieser Veränderungen gelingt es, tiefer in den Mechanismus verschiedener Prozesse in Metallen und Legierungen einzudringen als mit anderen Methoden. Einigermaßen merkwürdig ist die Tatsache, daß die beiden Maxima (*V* und *VI*), die auf der thermischen Relaxation beruhen und kaum eine oder gar keine Beziehung zu plastischen und Festigkeitseigenschaften der Körper haben, gut untersucht sind (2, 6, 15), während die beiden Maxima (*II*, *III*), die in unmittelbarem Zusammenhang mit den plastischen Eigenschaften stehen, erst wenig erforscht sind (1, 4, 17, 18).

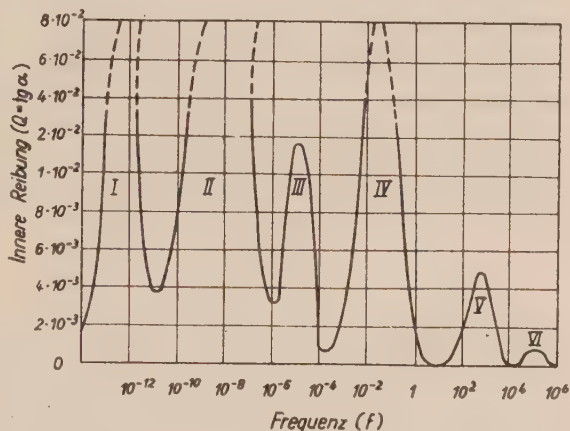


Abb. 3. Typisches Relaxationsspektrum eines Festkörpers bei Zimmertemperatur.

### 3. Theorie der Relaxationserscheinungen auf Grund allgemeiner thermodynamischer Überlegungen

Wir betrachten die isotherme Deformation eines homogenen, isotropen Körpers und beschränken uns dabei wie bisher auf den Fall eines einachsigen Spannungszustandes [zum dreiachsigen Fall vgl. (7, 16)]; der nichtisotherme Fall wurde kürzlich von FASTOW (22) untersucht].

Bei einer mit endlicher Geschwindigkeit verlaufenden Deformation eines elastischen Mediums braucht sich der deformierte Körper nicht in jedem Augenblick im statistischen Gleichgewichtszustand zu befinden. In der klassischen Elastizitätstheorie wird der Zustand eines elastisch deformierten Körpers vollständig durch die Temperatur  $T$  und die Deformation  $\varepsilon$  bestimmt. In dem von uns betrachteten Fall reichen jedoch diese Größen nicht aus, und wir müssen eine neue unabhängige thermodynamische Variable einführen, die die momentane Abweichung des elastisch deformierten Körpers vom statistischen Gleichgewichtszustand kennzeichnet und die man als Relaxationsparameter bezeichnen kann. [In Anwendung auf Flüssigkeiten haben zuerst MANDELSTAM und LEONTOWITSCH (19) die Vorstellung vom Relaxationsmechanismus der Schallabsorption entwickelt.] Für den Fall eines dreiachsigen Spannungszustandes ist der Relaxationsparameter ein Tensor zweiter Stufe.

Für kleine Deformationen und kleine Abweichungen vom statistischen Gleichgewicht kann man die freie Energie des elastisch deformierten Körpers, bezogen auf die Volumeinheit, folgendermaßen darstellen:

$$F = F_0(T) + a \cdot \varepsilon^2 + b \cdot \xi^2 + c \cdot \varepsilon \cdot \xi. \quad (28)$$

Dabei ist  $F_0$  die freie Energie des undeformierten Körpers im statistischen Gleichgewicht,  $\xi$  der Relaxationsparameter. Wir wenden auf unser Problem die „thermodynamische“ Theorie der Nichtgleichgewichtssysteme an [nach LEONTOWITSCH (20)] und bezeichnen den „Gleichgewichtswert“ des Relaxationsparameters mit  $\bar{\xi}$ ; bei gegebener Deformation wird er durch die Beziehung

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T, \varepsilon} = 0 \quad (29)$$

bestimmt. Aus (28) und (29) folgt

$$2b \cdot \bar{\xi} + c \cdot \varepsilon = 0,$$

also

$$\bar{\xi} = -\frac{c}{2b} \cdot \varepsilon. \quad (30)$$

Wir führen nun eine neue Variable  $\zeta$  ein, die folgendermaßen definiert ist:

$$\zeta = \xi - \bar{\xi}. \quad (31)$$

Die Bedingung (29) ist dann bei  $\zeta = 0$  erfüllt. In den Variablen  $\varepsilon$  und  $\zeta$  hat die freie Energie  $F$  die Form

$$F = F_0 + \left(a - \frac{c^2}{4b}\right) \cdot \varepsilon^2 + b \cdot \zeta^2. \quad (32)$$

Andererseits beträgt die freie Energie des quasistatisch deformierten und somit im statistischen Gleichgewicht befindlichen Körpers

$$F = F_0 + \frac{M}{2} \cdot \varepsilon^2, \quad (33)$$

wobei  $M$  der isotherme Elastizitätsmodul ist ( $E$  oder  $G$ ). Setzen wir in (32)  $\zeta = 0$  und vergleichen mit (33), so erhalten wir

$$a - \frac{c^2}{4b} = \frac{M}{2}, \quad (34)$$

also

$$F = F_0 + \frac{M}{2} \cdot \varepsilon^2 + b \cdot \zeta^2. \quad (35)$$

Aus den bekannten Minimalbedingungen für die freie Energie geht hervor

$$b > 0. \quad (36)$$

Definieren wir die elastische Spannung durch die Beziehung

$$\sigma = \left( \frac{\partial F}{\partial \varepsilon} \right)_{\xi}, \quad (37)$$

so erhalten wir

$$\sigma = M \cdot \varepsilon + 2b \cdot \zeta \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial \varepsilon}. \quad (38)$$

Wegen

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \varepsilon} = - \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial \varepsilon} = \frac{c}{2b}$$

folgt aus (30)

$$\sigma = M \cdot \varepsilon + c \cdot \zeta. \quad (39)$$

Die Änderung des Relaxationsparameters  $\xi$  ist eine Funktion von  $\zeta$ ; die Änderungsgeschwindigkeit ist um so kleiner, je näher sich der Körper am Gleichgewicht befindet; beim Erreichen des Gleichgewichts, d. h. bei  $\zeta = 0$  verschwindet auch die Änderungsgeschwindigkeit. Wir fassen  $\zeta$  als kleine Größe auf und setzen

$$\dot{\xi} = f(\zeta). \quad (40)$$

Beschränken wir uns bei der Reihenentwicklung dieser Funktion auf das lineare Glied, so erhalten wir

$$\dot{\xi} = f(0) + f'(0) \cdot \zeta.$$

Da bei  $\zeta = 0$  auch  $\xi$  verschwindet, muß sein

$$f(0) = 0$$

und folglich

$$\dot{\xi} = f'(0) \cdot \zeta.$$

Der Koeffizient  $f'(0)$  muß negativ sein und die Dimension  $\text{sec}^{-1}$  haben.

Setzen wir  $f'(0) = -\frac{1}{\tau}$ , wobei  $\tau$  ein für den gegebenen Körper charakteristischer Parameter (eine Relaxationszeit) ist, so erhalten wir

$$\dot{\xi} = -\frac{1}{\tau} \cdot \zeta \quad (\tau > 0). \quad (41)$$

Beachten wir (30) und (31), so wird

$$\zeta + \frac{1}{\tau} \zeta = -\frac{c}{2b} \cdot \varepsilon. \quad (42)$$

Wir integrieren diese Differentialgleichung unter der Annahme, daß sich der Körper vor hinreichend langer Zeit im Gleichgewicht befunden hat. Dann wird

$$\zeta(t) = \frac{c}{2b} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \dot{\varepsilon}(t') \cdot dt' \quad (43)$$

und

$$\sigma(t) = M \cdot \varepsilon(t) + \frac{c^2}{2b} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \dot{\varepsilon}(t') \cdot dt'. \quad (44)$$

Wir führen die neue Variable

$$\eta = \frac{c^2 \cdot \tau}{2b}$$

ein, die die Dimension einer inneren Reibung hat  $\left(\frac{\text{g}}{\text{cm} \cdot \text{sec}}\right)$ . Dann wird

$$\sigma(t) = M \cdot \varepsilon + \frac{\eta}{\tau} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \dot{\varepsilon}(t') dt'. \quad (45)$$

Ist die Deformation eine rein periodische Funktion der Zeit, also

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t},$$

so erhalten wir das verallgemeinerte HOOKEsche Gesetz in folgender Form:

$$\sigma = M \cdot \varepsilon + \frac{i \cdot \omega \cdot \eta \varepsilon}{1 + i\omega\tau},$$

also

$$\sigma = M^* \cdot \varepsilon, \quad (46)$$

wobei

$$M^* = M + \frac{i \cdot \omega \cdot \eta}{1 + i\omega \cdot \tau} \quad (47)$$

der komplexe Modul ist. Der komplexe Charakter des Elastizitätsmoduls drückt, wie wir oben sahen, die Tatsache der Phasenverschiebung zwischen Spannung und Deformation aus; auf ihr beruhen die elastische Hysteresis, die Dämpfung der Schwingungen und andere Relaxationserscheinungen (16). Eine formale Verallgemeinerung des HOOKEschen Gesetzes (6, 9) ergibt sich als Folgerung der allgemeineren Theorie, die wir eben diskutiert haben. Um uns hiervon zu überzeugen, bestimmen wir die Größen  $A(\omega)$  und  $Q(\omega)$  auf Grund des Ausdrucks (47), den wir vorher etwas umformen. Erweitern wir den Bruch im zweiten Glied auf der rechten Seite von (47) mit  $(1 - i\omega\tau)$ , so erhalten wir

$$M^* = M + \frac{\omega^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{\eta}{\tau} + \frac{i\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{\eta}{\tau}.$$

Als dynamischen Modul bezeichnet man gewöhnlich den Realteil des komplexen Moduls, also

$$M^* = M + \frac{\omega^2 \cdot \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{\eta}{\tau}. \quad (48)$$

Aus (48) folgt

$$\left. \begin{aligned} M_{\infty} &= M + \frac{\eta}{\tau}, \\ M_0 &= M \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

Unter Berücksichtigung von (48) und (49) erhalten wir

$$\Delta(\omega) = \frac{M_{\infty} - M_{\omega}}{M} = \frac{\Delta_0}{1 + (\omega \cdot \tau)^2} \quad (50)$$

mit

$$\Delta_0 = \frac{M_{\infty} - M}{M}.$$

Dieser Ausdruck ist völlig identisch mit der Gleichung (20). Sehen wir die Größe  $\operatorname{tg} \alpha$ , die gleich dem Verhältnis des Imaginärteils des komplexen Moduls zu seinem Realteil ist, als Maß für die innere Reibung an, so überzeugen wir uns leicht davon, daß

$$Q(\omega) = \frac{\Delta_0 \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \frac{M_{\infty}}{M} \cdot (\omega \tau)^2}. \quad (51)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von (21) durch den Faktor  $\frac{M_{\infty}}{M}$  (der von der Größenordnung 1 ist) im Nenner.

#### 4. Die verschiedenen Mechanismen der Relaxationserscheinungen im Festkörper

Die Deformation eines elastischen Körpers wird nicht allein durch die angreifenden äußeren mechanischen Kräfte, sondern auch durch die Temperatur des Körpers, seine chemische Zusammensetzung, äußere magnetische und elektrische Felder (Magneto- und Elektrostriktion), durch Änderungen des Ordnungsgrades in einer Legierung usw. bestimmt. Diese Abhängigkeit der Gesamtdeformation von den erwähnten Größen führt zu einer Vielfalt von Relaxationserscheinungen, von denen jede ihren Beitrag zur inneren Reibung  $Q(\omega)$ , zum Defekt des Elastizitätsmoduls  $\Delta(\omega)$  und zu anderen Relaxationsgrößen des Materials liefern.

Wir betrachten jetzt in kurzen Zügen die verschiedenen Quellen für die „elastischen Nichtidealitäten“ eines Materials.

##### Die Wärmeleitung

Die Wärmeleitung ist eine Quelle für Relaxationserscheinungen in Metallen. Eine Temperaturerhöhung bei konstantem äußeren Druck ist gewöhnlich mit einer Volumenzunahme verbunden. Umgekehrt führt das adiabatische Anlegen einer allseitigen oder linearen Dehnungsspannung (eine Verringerung des „äußeren Drucks“) zu einer Temperaturabnahme und erzeugt somit einen Wärmestrom aus dem umgebenden Medium in den Körper. Da die Temperaturdifferenz allmählich abnimmt, erfährt der Körper eine geringe Längenzunahme.

Die Relaxationszeit für den Temperatúrausgleich in der Probe beträgt (6, 15, 21)

$$\tau \approx \frac{d^2}{D} \quad (52)$$

Dabei ist  $d$  die lineare Abmessung der Probe,  $D$  der Temperaturleitkoeffizient

$$D = \frac{\lambda}{c_v}, \quad (53)$$

$\lambda$  die spezifische Wärmeleitfähigkeit,  $c_v$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen.

Der Relaxationsgrad beträgt in diesem Fall

$$\Delta_0^{(T)} = T \cdot E_s \frac{\alpha^2}{\rho c_p} \quad (54)$$

Dabei ist  $T$  die absolute Temperatur,  $E_s$  der adiabatische Elastizitätsmodul,  $\alpha$  der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient,  $\rho$  die Dichte und  $c_p$  die spezifische Wärme bei konstantem Druck.

Ein Temperatúrausgleich kann nicht nur zwischen Probe und Umgebung, sondern auch zwischen verschiedenen Teilen der Probe vorstatten gehen. Voraussetzung hierfür ist eine inhomogene Spannungsverteilung in der Probe (makroskopische oder mikroskopische Inhomogenität). Der einfachste Fall einer inhomogenen makroskopischen Spannung liegt bei einer Biegung des Körpers vor. Hierbei erfährt das Material an der einen Seite der neutralen Ebene eine Dehnung, an der anderen eine Kompression. Für eine Probe mit kreisförmigem Querschnitt wird die Relaxationszeit  $\tau$  durch die Formel (6)

$$\tau = \frac{d^2}{4,3 \cdot 2\pi D} \quad (55)$$

gegeben, wobei  $d$  der Durchmesser der Probe,  $D$  die Temperaturleitfähigkeit ist. Der Relaxationsgrad wird auch in diesem Fall durch den Ausdruck (54) dargestellt.

Eine mikroskopisch inhomogene Spannungsverteilung entsteht infolge einer elastischen Anisotropie der Körner oder der ungeordneten Orientierung der individuellen Kristallite. Eine makroskopisch homogene Belastung, die an einen Körper angelegt wird, kann eine mikroskopisch inhomogene Spannungsverteilung auf die einzelnen Kristalle liefern, was zu einer Temperaturänderung in den Kristallen und damit (Temperaturgradient in den Körnern) zu Wärmeströmen führt.

Die Relaxationszeit ist in diesem Fall

$$\tau \approx \frac{d^2}{D}, \quad (56)$$

wobei  $d$  die mittlere lineare Abmessung eines Kornes ist. Der Relaxationsgrad beträgt

$$\Delta_0 = R \cdot \Delta_0^{(T)} \quad (57)$$

Hierbei ist

$$R = \frac{(E^{-2}) - (E^{-1})^2}{(E^{-2})}$$

das relative quadratische Mittel der Abweichung der Elastizitätsmoduln benachbarter Kristallite. Der Faktor  $R$  deutet an, daß der Relaxationsgrad (und das Maximum der inneren Reibung) um so größer ist, je größer die elastische Anisotropie der einzelnen Kristallite ist.

### Die Diffusion

In einer spannungsfreien festen Lösung entspricht das statistische Gleichgewicht einer bestimmten (im allgemeinen ungeordneten) Verteilung der gelösten Atome. Wird eine Legierung deformiert, so setzt eine Umlagerung der gelösten Atome ein, die mit einer gewissen endlichen Geschwindigkeit verläuft (mit einer bestimmten Relaxationszeit  $\tau$ ). Im Falle einer periodisch veränderlichen Spannung führt diese Umlagerung zu einer zusätzlichen Dissipation elastischer Schwingungsenergie.

GORSKI (4) machte zuerst darauf aufmerksam, daß die Diffusion zu unelastischen Erscheinungen führen muß; er behandelte diesen Effekt theoretisch und stellte Experimente an, die diese Theorie bestätigten.

Ein Charakteristikum der Relaxation infolge Diffusion ist der verhältnismäßig hohe Wert von  $\tau$  und die starke Temperaturabhängigkeit dieser Größe. Auch in diesem Fall wird die Relaxationszeit gegeben durch die Beziehung

$$\tau \propto \frac{d^2}{D}, \quad (58)$$

wobei  $d$  der Abstand ist, über den die Diffusion erfolgen muß, während  $D$  der Diffusionskoeffizient ist. Er läßt sich darstellen als

$$D \propto \frac{a^2}{\theta}. \quad (59)$$

Dabei ist  $a$  der Abstand, um den sich ein Atom im Elementarakt der Diffusion verschiebt,  $\theta$  ist das mittlere Zeitintervall zwischen zwei Elementarakten der Diffusion (23). Durch Kombination von (58) und (59) erhalten wir

$$\tau \propto \left(\frac{d}{a}\right)^2 \cdot \theta. \quad (60)$$

Die starke Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$  beruht auf der schnellen Änderung von  $\theta$  mit der Temperatur. Dieses mittlere Zeitintervall wird bekanntlich (24) gegeben durch

$$\theta \propto \frac{h \cdot N}{H} e^{H/RT}. \quad (61)$$

Dabei ist  $h$  die PLANCKSche Konstante,  $N$  die LOSCHMIDTSche Zahl,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $H$  die sogenannte Aktivierungswärme, bezogen auf ein Mol der Substanz. Kombinieren wir (60) und (61), so erhalten wir

$$\tau \propto \left(\frac{d}{a}\right)^2 \frac{h \cdot N}{H} e^{H/RT}. \quad (62)$$

Der Relaxationsgrad beträgt für den Fall verdünnter fester Lösungen (15)

$$\Delta_0^{(D)} = \frac{E_n \cdot w}{\varrho \cdot R \cdot T} \cdot \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_\sigma \cdot (1 - c) \cdot c. \quad (63)$$

Dabei ist  $c$  die atomare Konzentration der festen Lösung,  $\varrho$  die Dichte,  $w$  das Atomgewicht des Lösungsmittels,  $E_n$  der Elastizitätsmodul ohne Relaxation,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur.

Die Relaxation infolge Diffusion erreicht beträchtliche Werte. Beispielsweise erhalten wir für das  $\alpha$ -Messing (70% Kupfer, 30% Zink) aus der Gleichung (63) für  $\Delta_0^{(D)}$  den Wert 0,5, für die thermoelastische Relaxation demgegenüber nur  $\Delta_0^{(T)} = 0,0036$ . Die innere Reibung, die auf der Relaxation des Konzentrationsstroms beruht, ist also 140 mal so groß wie die innere Reibung, die auf der Relaxation des Wärmestroms beruht (s. Abb. 3). Die mit der Diffusion zusammenhängenden Relaxationserscheinungen lassen sich allerdings infolge ihrer sehr großen Relaxationszeit nur schwer beobachten. Da die Relaxationszeit proportional  $\frac{d^2}{D}$  ist, erhält man eine kleinere

Relaxationszeit, wenn man die Korngröße verringert und die Meßtemperatur und damit die Größe  $D$  vergrößert. Bei einer Temperaturerhöhung steigt jedoch nicht nur  $D$ , sondern auch die Korngröße, so daß die Relaxationszeit nicht unter  $10^6$  sec zu drücken ist.

### Die Vorzugsverteilung von Atomen im Spannungsfeld

In einer spannungsfreien ungeordneten festen Lösung ist die Verteilung der gelösten Atome isotrop gegenüber jedem Atom des Grundgitters. Das bedeutet, daß sich das nächste gelöste Atom mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jeder kristallographischen Richtung befinden kann. Beispielsweise können in einem kubisch raumzentrierten Gitter die Fremdatome Plätze vom Typ  $(0, 1/2, 1/2)$  oder  $(1/2, 0, 1/2)$  oder  $(1/2, 1/2, 0)$  einnehmen; diese Plätze haben tetragonale Symmetrie mit den tetragonalen Achsen in Richtung der Hauptachsen.

Legt man eine Zugspannung etwa in Richtung der  $z$ -Achse an, so wird die isotrope Verteilung der Atome gestört. Die Gleichgewichtslage ist nunmehr diejenige, in der sich eine höhere Anzahl gelöster Atome in Plätzen mit der tetragonalen Achse  $z$  befindet.

Der Übergang in die neue Gleichgewichtslage ist mit einer Relaxationszeit  $\tau$  verbunden.

In einem flächenzentrierten Gitter liegt die Achse, die die nächsten Nachbarn verbindet, in einer  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Ist das gelöste Atom größer als das Atom des Lösungsmittels (Substitutionstyp), so erzeugen zwei benachbarte Atome längs einer dieser Richtungen  $\langle 110 \rangle$  eine lokale Aufweitung des Gitters gegenüber der Richtung, die senkrecht zu der Verbindungslinie dieser Atome ist.

Legt man beispielsweise eine Zugspannung in der Richtung  $\langle 110 \rangle$  an, so wird diese zur Vorzugsrichtung. Der Übergang anderer Atompaare in diese Vorzugslage ist auch hier mit einer Relaxationszeit  $\tau$  verbunden.

Relaxationserscheinungen, die auf den hier erwähnten Umlagerungsprozessen beruhen, wurden von verschiedenen Autoren am  $\alpha$ -Messing (15), am Fe-C, Fe-N (23) und am Tl-O, Tl-C, Tl-N (17) beobachtet. Da die Umlagerung von Atomen im Gitter unter dem Einfluß einer Spannung durch Diffusion vonstatten geht, läßt sich für den Relaxationsgrad  $\Delta_0$  in gewisser Näherung die Formel (63) verwenden, wenn man in dieser die Größe  $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}\right)_\sigma$  durch  $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_1} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial c_2}\right)$  ersetzt, wobei  $c_1$  und  $c_2$  die Atomkonzentrationen der bevorzugten und der nichtbevorzugten Lagen sind; die Größe  $c$  muß durch einen Mittelwert dieser beiden Atomkonzentrationen ersetzt werden (6).

Für eine feste Lösung vom Additionstyp muß die Relaxationszeit mit der Lebensdauer des Fremdatoms im Zwischengitterplatz vergleichbar sein. Diese Lebensdauer wird ihrerseits gegeben durch (23)

$$\tau \cong \frac{1}{\nu} \cdot e^{H/RT}, \quad (64)$$

wobei  $\nu$  die Schwingungsfrequenz des Fremdatoms im Zwischengitterplatz und  $H$  die Aktivierungsenergie eines Mols der Fremdatome ist; sie wird bestimmt durch den Typ der besetzten Stelle und die Natur der Fremdatome und des Lösungsmittels.

Für feste Lösungen vom Substitutionstyp wird die Relaxationszeit durch eine Formel gegeben, die analog zu Formel (62) ist.

Die hier geschilderte Theorie von ZENER wurde kürzlich von NOVIK (31) beanstandet; er zeigte, daß ihre Anwendbarkeit auf das Gebiet sehr kleiner Konzentrationen beschränkt ist.

### Die geordnete Verteilung von Atomen im Gitter

In geordneten Legierungen (CuZn, AuCu u. a.) stellt sich oberhalb einer kritischen Temperatur  $T_k$  ein für jede Temperatur vollständig bestimmter Ordnungsgrad der Atomverteilung ein. GORSKI (4) zeigte zuerst, daß die Schaffung eines Spannungszustandes in einer Legierung den Gleichgewichtsordnungsgrad verändert. Der neue Gleichgewichtszustand stellt sich nicht momentan, sondern mit einer gewissen Relaxationszeit  $\tau$  ein. Die einzige Untersuchung über die Relaxationszeit dieses Vorganges stammt von GORSKI (4); er fand für die Legierung CuAu

$$\tau \sim e^{H/RT}. \quad (65)$$

Dabei ist  $H$  die Aktivierungsenergie, die etwa so groß ist wie für makroskopische Diffusion, nämlich 27400 cal/Mol. Bei 270°, d. h. 100° unterhalb von  $T_k$ , beträgt diese Relaxationszeit etwa 10 sec.

Der Relaxationsgrad für geordnete Legierungen ist näherungsweise gegeben durch (6)

$$\Delta_0 = E_n \cdot \mu_c = \left(\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta S_c}\right)^2. \quad (66)$$

Dabei ist  $E_n$  der Elastizitätsmodul ohne Relaxation,  $\mu_c = \left(\frac{\partial S_c}{\partial T_c}\right)_\sigma$  ist die Ableitung der Entropie des Gemisches  $S_c$  nach seiner Temperatur

$T_c = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_\sigma$  bei konstanter Spannung,  $\Delta \varepsilon$  die Änderung der Deformation infolge der Änderung des Ordnungsgrades,  $\Delta S$  die Entropieänderung des Gemisches, die mit eben dieser Änderung zusammenhängt,  $H$  die Enthalpie der Volumeneinheit der Legierung. Beispielsweise ist für eine Legierung vom Typ  $\text{Cu}_3\text{Au}$  bei der kritischen Temperatur (etwa  $400^\circ$ )  $\Delta_0 = 0,004$  und bei einer etwas tieferen Temperatur  $\Delta_0 = 0,1$ .

### Versetzungen und Korngrenzen

Polykristalline Körper haben ein kompliziertes Relaxationsspektrum; es kann sowohl scharfe Maxima enthalten, die auf Erscheinungen mit einer (etwa thermoelastische Relaxation) oder mehreren benachbarten Relaxationszeiten (etwa Fremdatome) beruhen, als auch Maxima, die über ein großes Wertintervall von  $\tau$  verschmiert sind und somit durch einen ganzen Bereich von Relaxationszeiten beschrieben werden können.

Zur Erklärung der Verschmierung der Maxima im Relaxationsspektrum von polykristallinen Körpern hat man den Begriff des „zweikomponentigen Systems“ eingeführt (6, 23). Der Grundgedanke besteht darin, daß man sich den festen Körper als aus zwei Phasen bestehend vorstellt, von denen die eine amorph, die andere idealelastisch ist. Die elastische Phase gehorcht dem HOOKEschen Gesetz

$$\varphi = G^{-1} \cdot P_{xy},$$

während die amorphe der MAXWELLSchen Relaxationsgleichung genügt:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{1}{G} \cdot \frac{dP_{xy}}{dt} + \frac{P_{xy}}{\eta}. \quad (67)$$

Dabei ist  $\varphi$  der Verschiebungswinkel, der die Deformation unter dem Einfluß einer Schubspannung  $P_{xy}$  kennzeichnet;  $G$  ist der Schubmodul,  $\eta$  der Viskositätskoeffizient des amorphen Körpers. Für die amorphe Phase verschwindet im Fall einer plötzlichen Unterbrechung der Deformation bei dem Wert  $\varphi_0$  die Spannung  $P_{xy}$  nicht sofort, sondern nach einem Gesetz

$$P_{xy} = P_{xy}^0 \cdot e^{-\frac{G \cdot t}{\eta}}, \quad (68)$$

das man durch Integration der Gleichung (67) für  $\frac{d\varphi_0}{dt} = 0$  erhält.

Wie aus (68) hervorgeht, klingt die Spannung mit einer Relaxationszeit

$$\tau = \frac{\eta}{G} \quad (69)$$

allmählich ab. Diese Zeit hängt von der physikalischen Natur des amorphen Bereiches sowie von seinen Abmessungen und seiner Form ab. Man kann leicht zeigen, daß für ein amorphes Gebiet mit der Breite  $c$  und der Länge  $l$  der Viskositätskoeffizient mit der Relaxationszeit über die Beziehung (17)

$$\eta = \frac{G \cdot \tau}{l} \cdot c \quad (70)$$

zusammenhängt. Hieraus geht hervor, daß die Relaxationszeit von den Abmessungen und der Form des amorphen Gebietes abhängt.

Sind in eine elastische Grundsubstanz (die Grundsubstanz des Festkörpers) amorphe Bereiche eingestreut, so läßt jeder dieser Bereiche die Spannung mit seiner Relaxationszeit  $\tau_i$  abklingen, und das Verhalten des Festkörpers wird durch die Gesamtheit aller dieser Relaxationszeiten bestimmt. Dies ist auch der Grund für die Verwaschenheit der Maxima des vollständigen Relaxationsspektrums des Festkörpers.

Die innere Reibung, die auf einer Erscheinung mit einer einzigen Relaxationszeit beruht, wird durch Formel (51) bestimmt. Für einen polykristallinen Körper wird die innere Reibung offenbar gegeben durch die Gleichung

$$Q(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{\Delta(\tau_i) \cdot \omega \cdot \tau_i}{1 + \frac{M_\infty}{M} \cdot (\omega \cdot \tau_i)^2}, \quad (71)$$

wobei  $\Delta(\tau_i)$  der Relaxationsgrad ist, der auf dem Vorhandensein einer Relaxationserscheinung mit der Zeitkonstanten  $\tau_i$  beruht.

Das zweikomponentige System hat eine Reihe spezifischer Eigenarten. Die erste Besonderheit eines solchen Systems ist die verhältnismäßig große Rolle von Relaxationseffekten, die auf ganz geringe Mengen amorphen Materials (in Form von Schichten, Streifen, Netzen) zurückgehen können.

Die zweite bemerkenswerte Eigenschaft ist die Tatsache, daß innerhalb des elastischen Materials während des Abklingens der Spannung im amorphen Gebiet eine hohe Spannungskonzentration stattfindet.

Die dritte Besonderheit ist die große Vielfalt der Typen von Relaxationsspektren in Abhängigkeit von Form und Größe der amorphen Gebiete und ihrer Verteilung in der elastischen Grundsubstanz.

Diese Vielfalt möglicher Typen von Relaxationsspektren macht es aussichtslos, das Problem der Relaxationszeiten und des Relaxationsgrades für einen beliebigen Festkörper in allgemeiner Form lösen zu wollen.

Die Rolle der amorphen Bereiche können, wie das Experiment zeigt, auch Versetzungen und Gleitebenen (6, 17), die sich bei der plastischen Deformation bilden, oder Korngrenzen spielen (6, 17, 18, 26, 27, 28).

Der Begriff der amorphen Gleitebenen ähnelt dem Versetzungsbegriff (6, 17, 29), auf Grund dessen man häufig die inhomogenen (mit mehreren Relaxationszeiten versehenen) Relaxationserscheinungen in Festkörpern (17, 30) und andere Erscheinungen zu erklären versucht. Wir machen darauf aufmerksam, daß diese Vorstellungen in der sowjetischen Literatur einer ernsthaften Kritik unterzogen wurden (32).

Zusammenfassend kann man sagen, daß, während das physikalische Bild der Relaxationserscheinungen in Metallen und Legierungen mehr oder weniger geklärt ist, die theoretische Durchdringung der vorhandenen Daten noch durchaus unzureichend ist.

Die Verallgemeinerung des HOOKEschen Gesetzes, die Methode der mechanischen und elektrischen Analogien führen zum formalen Aufbau einer Theorie, die das physikalische Wesen der untersuchten Erscheinungen nicht richtig wiedergeben kann.

Die auf allgemeine thermodynamische Überlegungen gegründete Theorie ist zur Zeit die befriedigendste. Auch sie ist aber in ihren Möglichkeiten begrenzt, da sie von der Betrachtung des speziellen Falls eines homogenen isotropen Körpers ausgeht. Keine der vorhandenen Theorien behandelt die Abhängigkeit der Relaxationsgrößen von der Temperatur, der Restdeformation (vorherige plastische Deformation) und anderen Faktoren. Schließlich muß man darauf hinweisen, daß sich unsere Forscher mit diesem äußerst wichtigen und vielversprechenden Problem der Festkörperphysik bisher noch recht wenig beschäftigt haben.

Übersetzt von H. VOGEL

### Literatur

- (1) W. D. KUSNEZOW, Festkörperphysik, Band 4, Tomsk 1947.
- (2) A. F. JOFFE, Nachr. d. Polytechnischen Instituts St. Petersburg **24**, 1915.
- (3) N. N. DAWIDENKOW u. G. A. KUSMIRSKAJA, Žurn. techn. Fiz. **16**, 1261, 1946.
- (4) W. S. GORSKI, Sow. Phys. **8**, 443, 562, 1935; Žurn. eksp. teor. Fiz. **6**, 272, 1936.
- (5) J. J. PUMPER, Doklady Ak. Nauk. SSSR **66**, 41, 1949.
- (6) C. ZENER, Elasticity and anelasticity of metals, Univ. of Chicago Press 1948.
- (7) B. N. FINKELSTEIN u. N. S. FASTOW, Doklady Akad. Nauk SSSR **71**, 875, 1950.
- (8) A. N. GERASSIMOW, Žurn. prikl. mat. i mech. **1**, 493, 1938.
- (9) A. J. ISCHLINSKI, Žurn. prikl. mat. i mech. **4**, 79, 1940.
- (10) A. ACHIESER, Žurn. eksp. teor. Fiz. **8**, 1330, 1938.
- (11) S. N. TKATSCHENKOW, Žurn. eksp. teor. Fiz. **9**, 314, 1939.
- (12) A. S. KOMPANEJEZ, Doklady Akad. Nauk SSSR **14**, 267, 1937.
- (13) L. M. KATSCHANOW, Mechanik der plastischen Medien, Staatl. Techn. Verl. 1948.
- (14) L. BOLTZMANN, Ann. d. Phys. **7**, 624, 1876.
- (15) C. ZENER, J. Appl. Phys. **18**, 1022, 1947; Metals Technology **13**, 1992, 1946; Trans. A.I.M.E. **152**, 122, 1943; Phys. Rev. **60**, 906, 1941; Phys. Rev. **71**, 846, 1947.
- (16) B. N. FINKELSTEIN u. N. S. FASTOW, Probleme der Metallurgie und Metallphysik 1951, S. 245.
- (17) TING-SUI KE, Phys. Rev. **71**, 533, 1947; Rev. Scient. Instr. **20**, 795, 1949; Phys. Rev. **72**, 41, 1947; J. Appl. Phys. **20**, 274, 1949; Metals Technology **15**, 2370, 1948; Phys. Rev. **74**, 9, 16, 914, 1948; Phys. Rev. **78**, 420, 1950; J. Appl. Phys. **19**, 285, 1948; Trans. A.I.M.E. **188**, 575, 1950; Science Record of Acad. Science, Peking **3**, 61, 1950; Phys. Rev. **76**, 569, 1949.
- (18) W. S. POSTNIKOW, Doklady Ak. Nauk SSSR. **71**, 79, 1953, Arbeiten der Bergakademie in Kemerowo 1954.
- (19) L. I. MANDELSTAM u. M. A. LEONTOWITSCH, Žurn. eksp. teor. Fiz. **7**, 438, 1937.
- (20) M. A. LEONTOWITSCH, Žurn. eksp. teor. Fiz. **8**, 1938.
- (21) L. LANDAU u. J. LIFSCHITZ, Mech. d. Kontinua, Staatl. Techn. Verl., 1941.
- (22) N. S. FASTOW, Žurn. eksp. teor. Fiz. **22**, 487, 1952.
- (23) J. I. FRENKEL, Einführung in die Theorie der Metalle, Staatl. Techn. Verl. 1950.
- (24) R. BARRER, Die Diffusion im Festkörper 1948.
- (25) G. L. SNOEK, Physica **8**, 711, 1941.
- (26) N. F. MOTT, Proc. Phys. Soc. **60**, 391, 1948.
- (27) L. ROTHERHAM, N. SMITH, B. A. and G. B. GREANAUGH, J. Inst. of Met. **79**, 439, 1951.
- (28) K. M. ROSIN u. B. N. FINKELSTEIN, Doklady Akad. Nauk. SSSR. **91**, 811, 1953.
- (29) SEITZ and READ, J. Appl. Phys. **12**, 100, 170, 470, 538, 1941.
- (30) F. SEITZ, The physics of metals, MC GRAW HILL, New York 1943.
- (31) Progress in Metal Physics **4**, 1—70, 1953.
- (32) M. W. KLASSEN-NEKLJUDOWA u. T. A. KONTOROWA, Uspechi Fiz. Nauk. **52**, 143, 1954.